EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNG DER IONENBEWEGLICHKEIT UND -REKOMBINATION SOWIE DER LADUNGSTRÄGERMULTIPLIKATION IN ELEKTRONEGATIVEN GASEN

(Schwefelhexafluorid, Distickstoffoxid und Perfluoropropen)

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Freien Universität Berlin
Fachbereich Physik

Helmut Jungblut
Berlin 1981

D-188 (FU Berlin)

1982

EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNG DER IONENBEWEGLICHKEIT UND -REKOMBINATION SOWIE DER LADUNGSTRÄGERMULTIPLIKATION IN ELEKTRONEGATIVEN GASEN

(Schwefelhexafluorid, Distickstoffoxid und Perfluoropropen)

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Freien Universität Berlin
Fachbereich Physik

Helmut Jungblut
Berlin 1981

D-188 (FU Berlin)

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1.Referent: Priv.-Doz.Dr.W.F.Schmidt

2.Referent: Prof.Dr.W.v.Oertzen

Tag der mündlichen Prüfung: 12.2.1982

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548108_0008

INHALT

		Seite
0.	Abstract	
1.	Einleitung	1
1.1	Vorbemerkung und historischer Rückblick	1
1.2	SF_6 und seine technische Bedeutung	2
1.3	Bisherige Untersuchungen in SF_6 und Ziele der vorliegenden Arbeit	4
2.	Untersuchungsmethoden	6
2.1	Ladungsträgererzeugung	6
2.2	Messung der Ionenbeweglichkeit	7
2.3	Messung des Volumenrekombinationskoeffizienten	13
2.4	Messung des effektiven Stoßionisierungskoeffizienten	15
2.5	Der Übergang von der unselbständigen in die selbständige Entladung	25
3.	Theoretische Grundlagen	30
3.1	Theoretische Grundlagen der Ionenbeweglichkeit in Gasen	30
3.1.1	Einführung	30
3.1.2	"Free-Flight"-Theorie von Wannier	33
3.1.3	Die Theorien von Kihara und Mason et al.	36
3.1.4	Cluster-Bildung	43
3.2	Theorie der Ionenrekombination	49
3.2.1	Thomson-Theorie	50
3.2.2	Langevin-Theorie	53
3.2.3	Natanson-Theorie	53
3.3	Theoretische Grundlagen der Ionisation in Gasen	56
3.3.1	Theoretische Entwicklung von α/p als Funktion von E/p	56
3.3.2	Theoretische Entwicklung von η/p als Funktion von E/p	58
4.	Aufgabenstellung und durchgeführte Messungen	63
5.	Experimentelles	65
5.1	Proben	65
5.2	Meßzellen	65
5.3	Beweglichkeitsmessung	69

Seite

5.3.1 Meßaufbau und Meßmethode 69
5.3.2 Elektrische Eigenschaften und zeitliches Auflösungsvermögen des Meßkreises 74
5.3.3 Signalform der Ionenströme und ihre Auswertung 77
5.3.4 Driftsignale im Bereich kurzer Zeiten 81

5.4 Rekombinationsmessung - Meßaufbau und Meßmethode - 83
5.5 Messung des effektiven Ionisierungskoeffizienten $\frac{\alpha-\eta}{p}$ 88
5.6 NILFIT-Programm 93

6. Ergebnisse und Diskussion 94

6.1 Beweglichkeitsmessungen 94

6.1.1 Ionenbeweglichkeit in gasförmigem SF_6 94
6.1.2 Ionenbeweglichkeit in flüssigem SF_6 107
6.1.3 Ionenbeweglichkeit in SF_6 mit Beimengungen von C_2H_5OH 107

6.2 Rekombinationskoeffizient k_r in SF_6 110
6.3 Ionenbeweglichkeit und Rekombinationskoeffizient in N_2O 116
6.4 Effektiver Ionisierungskoeffizient $\bar{\alpha} = \frac{\alpha-\eta}{p}$ in SF_6 und C_3F_6 116

7. Zusammenfassung 130

8. Literaturverzeichnis 133

9. Anhang 137

Experimental Investigation of Ion Mobility, Recombination, and Charge Carrier Multiplication in Electro-negative Gases (Sulfur Hexafluoride, Nitrous Oxide, and Hexafluoropropene)

by

Helmut Jungblut

Doctoral Thesis, Fachbereich Physik, Freie Universität Berlin

Abstract

The mobility of ions in sulfur hexafluoride (SF_6) has been measured as a function of pressure (p = 0.01-21 bar), temperature (T = 225-560K), and field strength (E/p = 0-100 kV $cm^{-1}bar^{-1}$). The ion recombination coefficient in SF6 has been measured as a function of pressure (p = 0,01-21 bar) and temperature (T=296-560K). Measurements of mobility and recombination coefficient were also performed in nitrous oxide (N_2O) in the pressure range 0.09-19 bar. At higher pressures (p>1 bar), the proportionality between recombination coefficient and the sum of ion mobilities is observed. In this range the mobilities and recombination coefficients were found to vary with pressure as $K \sim p^{-1.25}$ (SF_6) and $K \sim p^{-1.16}$ (N_2O), respectively.

The mobility results were discussed in terms of the theory of Viehland and Mason including effects of ion cluster formation according to the theory of Bloom and Margenau.

The experimental recombination coefficients showed satisfactory agreement with data predicted by the Natanson theory.

The efficient ionisation coefficient $\bar{\alpha}/p = (\alpha-\eta)/p$ has been studied in SF_6 and hexafluoropropene (C_3F_6) in the pressure range 40-500 Torr (SF_6) and 50-311 Torr (C_3F_6), respectively. In C_3F_6, $\bar{\alpha}/p$ showed a distinct pressure dependence, in contrast to SF_6.

Parts of the experimental results have been published already:

"Ion mobility and recombination in compressed sulfur hexafluoride"
W.F.Schmidt, H.Jungblut, J.Phys.D: Appl.Phys. 12, L67 (1979)

"Ionic and electronic processes in sulfur hexafluoride"
W.F.Schmidt, H.Jungblut, D.Hansen, H.Tagashira,
Gaseous Dielectrics II, p.1, Pergamon Press (1980)

"Ion mobility and recombination in compressed electronegative gases"
W.F.Schmidt, H.Jungblut, D.Hansen, H.Tagashira, Sixth Int.Conference on Gas Discharges and their Applications; Edinburgh, England, 8.-11.9. 1980

"Temperature dependence of ion recombination in sulfur hexafluoride"
H.Jungblut, W.F.Schmidt, D.Hansen, 15th Int.Conference on Phenomena in Ionized Gases; Minsk, UdSSR, 14.-18.7.1981

"Drift of radiation induced charge carriers in liquid sulfur hexafluoride"
H.Jungblut, W.Döldissen, W.F.Schmidt, Seventh Int.Conference on Conduction and Breakdown in Dielectric Liquids; Berlin, 27.-31.7.1981

1. EINLEITUNG

1.1 Vorbemerkung und historischer Rückblick

Seit der Entdeckung der Röntgenstrahlen im Jahre 1895 und ihrer ionisierenden Wirkung in Gasen ist das Verhalten von Ladungsträgern in Gasen kontinuierlich und mit immer besseren Methoden untersucht worden. Das quantitative Erfassen der verschiedenen Transportphänomene (Beweglichkeit von Elektronen und Ionen, Rekombination, Diffusion, Elektronenanlagerung und Ionisation) dient dem Verständnis der Prozesse, die beim elektrischen Durchschlag auftreten. Ferner lassen sich aus diesen Daten - insbesondere aus Beweglichkeitsmessungen - Aussagen über die Wechselwirkung zwischen Ionen und Molekülen (bzw. Atomen) gewinnen, die indirekt auch Schlüsse auf die innere Struktur der Moleküle (bzw. Atome) zulassen.

Die ersten Beweglichkeitsmessungen von Ionen in Gasen wurden von THOMSON und RUTHERFORD gegen Ende des vergangenen Jahrhunderts durchgeführt. Seitdem ist in der Literatur eine Fülle von Meßergebnissen erschienen. Es ist jedoch Vorsicht bei allen Ergebnissen geboten, die vor ca. 1930 erschienen sind. Erst zu dieser Zeit etwa wurde eine gute Vakuum- und Gasreinigungs-Technik entwickelt. Verunreinigungen - auch in geringen Spuren - können die Ergebnisse grundlegend verändern. Eine weitere spürbare Verbesserung der experimentellen Technik erfolgte nach dem zweiten Weltkrieg durch Anwendung schneller elektronischer Meßmethoden. Eine gute Übersicht über den gegenwärtigen Stand der experimentellen Ergebnisse sowie der theoretischen Ansätze zur Beschreibung der Ionenbeweglichkeit in Gasen findet sich in /1.1/ und /1.2/. Die meisten bisher veröffentlichten Messungen wurden aus experimentellen Gründen im Druckbereich von wenigen Torr durchgeführt. Untersuchungen bei höheren Drucken ($\gtrsim$ 1 bar), wie sie von VOSHALL et al./1.3/ in Sauerstoff, von BLAIR und TAIT /1.4/ in Stickstoff, von HELM /1.5/ in Xenon und von VON DER HEIDE /1.6/ in Argon, Neon und Helium durchgeführt wurden, zeigten den Einfluß kollektiver Effekte (mehr oder weniger stabile Komplexbildung zwischen Ionen und Atomen bzw. Molekülen).

Die Rekombination von Ionen in Gasen wird ebenfalls bereits seit Ende des letzten Jahrhunderts untersucht (RUTHERFORD, THOMSON, 1897, s. z.B. /1.2/). Erste zuverlässige Angaben des Rekombinationskoeffizienten in Luft über einen weiten Druckbereich stammen von SAYERS und MÄCHLER (zitiert in /1.7/). JÜTTING u.a./1.8/ gaben den Rekombinationskoeffizienten in Sauerstoff für Drucke zwischen 0,1 und 17 bar an. McGOWAN /1.8a/ untersuchte Sauerstoff-Stickstoff-Gemische. WILSON und ARMSTRONG /1.9/ führten Messungen in elektronegativen Gasen wie HCl, HBr und N_2O durch. Darüber hinaus liegen zuverlässige Angaben kaum vor. Theoretische Ansätze zur Beschreibung der unterschiedlichen Rekombinationsmechanismen in den verschiedenen Druckbereichen sind von THOMSON, LANGEVIN und NATANSON (s.z.B. /1.10/) entwickelt worden.

Nach den ersten grundlegenden Studien über Beweglichkeit, Diffusion und Rekombination begann Townsend um die Jahrhundertwende mit seinen Untersuchungen der Gasentladungsvorgänge. Er erkannte in den sich bei hohen Feldern lawinenartig durch Stoßionisation vermehrenden freien Elektronen die Ursache für den elektrischen Durchschlag.

1915 legte THOMSON erstmals eine Theorie vor, die die Anlagerung von Elektronen an elektronegative Moleküle, d.h. die Bildung negativer Ionen, berücksichtigte (s.z.B. /1.2/). Stoßionisation und Anlagerung von Elektronen sowie die Möglichkeit der Elektronenablösung von negativen Ionen bestimmen in charakteristischer Weise das Durchschlagsverhalten von Gasen und Gasgemischen. Experimentelle Ergebnisse von Ionisations- und Anlagerungskoeffizienten sowie theoretische Ansätze finden sich ebenfalls in /1.2/.

1.2 SF_6 und seine technische Bedeutung

Die Erkenntnis, daß verschiedene Gase unterschiedliches Durchschlagsverhalten zeigen, führte im Verlauf der Entwicklung von Anlagen der elektrischen Energietechnik zur Suche nach besseren gasförmigen Isoliermedien als z.B. Luft.

Das 1900 von MOISSAN und LEBEAU erstmals chemisch dargestellte, 1938 von COOPER als Isoliermedium vorgeschlagene SF_6 setzte sich erst ab etwa 1950 in der praktischen Anwendung in Hochspannungsschaltanlagen durch /1.11/. Metallgekapselte, SF_6-isolierte Hochspannungsschalter haben in den letzten Jahren unter allen Schaltgeräten die höchste Zuwachsrate in der Produktion erreicht. Ihre Anwendung erstreckt sich vor allem auf den Bereich von Hochspannungen zwischen 100 und 550 kV. Daneben wird SF_6 in zunehmendem Maße in gasisolierten Energiekabeln eingesetzt.

Die Vorzüge von SF_6 sind im wesentlichen:

a) Hohe dielektrische Festigkeit: Mit SF_6 bei Drucken von einigen bar lassen sich gleiche dielektrische Festigkeiten wie mit flüssigen Isolierstoffen erzielen (jedoch bei geringeren Kosten). Bereits bei einem SF_6-Druck von 3 bar erreicht die Durchschlagsspannung die Werte von Transformatoröl.

b) Hohe Regenerationsfähigkeit: Nach einem Durchschlag stellt sich die ursprüngliche Festigkeit sofort wieder ein.

c) Geringer Druckanstieg bei Durchschlägen: Der Druckanstieg ist geringer als bei anderen Gasen und erheblich niedriger als bei flüssigen Isolierstoffen.

d) Hohes Bogenlöschvermögen: Die Zeit zum Löschen eines Lichtbogens ist unter gleichen Bedingungen bei Verwendung von SF_6 etwa hundertmal kürzer als in Luft /1.12/.

Trotz der weiten Anwendung gekapselter Schalter mit SF_6 ist die Entwicklung weder hinsichtlich der erreichbaren Spannungen noch der technisch-ökonomischen Optimierung abgeschlossen /1.11/. Neben konstruktiven Problemen, die mit der Funkenlöschung zusammenhängen, tritt in jüngster Zeit auch die Suche nach Gasen bzw. Gasgemischen mit noch günstigeren Eigenschaften, als SF_6 sie besitzt, in den Vordergrund der Untersuchungen /1.13/.

1.3 Bisherige Untersuchungen in SF_6 und Ziele der vorliegenden Arbeit

Die Vorgänge des elektrischen Durchschlages und der Vorentladungsströme sind bisher sowohl unter technischen als auch physikalischen Gesichtspunkten relativ gut untersucht worden /1.11/, und Ionisierungs- und Anlagerungskoeffizienten sind in der Literatur angegeben worden /1.14 bis 1.16/. Während die technisch orientierten Experimente bei Drucken von einigen bar durchgeführt wurden, sind die physikalischen Untersuchungen nur bei Unterdrucken durchgeführt worden. Der Druckbereich für diese physikalischen Messungen erstreckte sich bis maximal 400 Torr /1.15/.

Messungen der Ionenbeweglichkeit liegen ebenfalls vor /1.16 bis 1.21/. Der Druckbereich, in dem die Beweglichkeitsmessungen durchgeführt werden, erstreckte sich in der Regel auf einige Zehntel Torr bis einige zehn Torr. Lediglich in /1.20/ finden sich einige wenige Daten für Drucke bis ca. 4 bar.

Zur Volumenrekombination von Ionen in SF_6 ist bisher nur eine Arbeit veröffentlicht worden /1.22/. Diese Messungen wurden im Druckbereich von 150 bis 600 Torr durchgeführt.

Für die weitere Entwicklung der elektrischen Energietechnik, besonders im Hinblick auf eine Reduzierung der Baugrößen der Anlagen und Erhöhung ihrer Umweltfreundlichkeit fällt dem Problem der Verbesserung der Isolation eine Schlüsselrolle zu. Neue Isoliermaterialien müssen eingesetzt werden bzw. schon im Einsatz befindliche Materialien in ihren Betriebsbedingungen optimiert werden. Um dieses Ziel zu erreichen, ist eine Vertiefung der Kenntnisse über die physikalischen Grundlagen der elektrischen Leitungsphänomene unbedingt erforderlich. Nationale und internationale Organisationen (Deutsche Forschungsgemeinschaft, DFG, Electric Power Research Institute, ERPI, Department of Energy, DOE) haben Programme und Projekte initiiert, die in dieser Richtung auf die Forschungsplanung einwirken.

Bezüglich gasisolierter Hochspannungsanlagen besteht einerseits das Problem der besseren Ausnutzung des Isoliervermögens des SF_6, auf der anderen Seite die Suche nach noch besseren Isoliergasen.

Beiträge der physikalischen Grundlagenforschung können u.a. zum Problem der Ladungsträgererzeugung, des Transports und ihrer Neutralisation erfolgen. Die meisten Messungen zu diesem Thema wurden in SF_6 bisher im Druckbereich < 1 bar durchgeführt. Es existiert jedoch keine Untersuchung, die die Ionenbeweglichkeit oder den Volumenrekombinationskoeffizienten über einen weiten Druckbereich - einschließlich des technisch interessanten Bereichs von 2 bis 5 bar und darüber hinaus - beschreibt.

Mit der Methode der Impulsionisierung durch Röntgenstrahlen /1.23/ sind Messungen im gesamten Druckbereich möglich. Es kann daher die Frage untersucht werden, inwieweit die im niedrigen Druckbereich geltenden Gesetzmäßigkeiten auch noch bei höheren Drucken Gültigkeit besitzen. Neben ihrer Relevanz für die technischen Anwendungen können die Ergebnisse auch im Hinblick auf den Übergang vom nahezu idealen Gas zur kondensierten Materie von Interesse sein.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher, die Untersuchungen der elektrischen Transporteigenschaften von Ladungsträgern in SF_6 über einen weiten Druckbereich durchzuführen. Daneben sollten andere elektronegative Gase mit in die Untersuchung einbezogen werden. Im einzelnen stand die Messung von Ionenbeweglichkeiten und -rekombination im Vordergrund. Daneben sollte die Methode der Impulsionisierung durch Röntgenstrahlen für die Messung des effektiven Ionisierungskoeffizienten angewendet werden.

2. UNTERSUCHUNGSMETHODEN

2.1 Ladungsträgererzeugung

Gase stellen in der Regel gute elektrische Isolatoren dar. Zur Messung von Ionenbeweglichkeit, Rekombination u.a. müssen die Ladungsträger im Gas erst erzeugt werden. Dazu eignen sich prinzipiell folgende Methoden:

a) Ionisation des Gases durch radioaktive Präparate /2.1/, durch UV-Bestrahlung (z.B. über eine Funkenstrecke /1.6/ oder einen Laser) oder durch Röntgenstrahlung /1.8 , 1.22/;

b) Injektion von Elektronen durch Photoeffekt an einer Elektrode: Die Elektronen bilden entweder durch Anlagerung an neutrale Teilchen negative Ionen (nur in elektronegativen Gasen) oder bei genügend hohen Spannungen auch positive Ionen durch Stoßionisation /1.16 , 1.19/;

c) Feldemission von Elektronen: Unter dem Einfluß der an einer Spitze herrschenden hohen elektrischen Feldstärke werden Elektronen aus dem Metall in das Gas emittiert und ionisieren dort Gasmoleküle oder lagern sich an /1.20/;

d) Ionisation durch eine Gasentladung: durch geeignete Elektrodenanordnung werden Ionen oder Elektronen aus dem Entladungsraum in den Meßraum injiziert. Bei Afterglow-Experimenten wird die Entladung abgeschaltet und dann z.B. die Rekombination der Ladungsträger gemessen.

Für die vorliegende Arbeit stand ein gepulster 15 MeV-Linearbeschleuniger zur Verfügung. Damit lassen sich extrem kurzzeitige ($t_p \geq 2.5$ ns) Bremsstrahlungspulse erzeugen, die wegen der geringen Absorption in Gasen das Meßvolumen homogen ionisieren. Die Wechselwirkung zwischen hochenergetischen Photonen und den Gasmolekülen erfolgt über Photoeffekt, Comptoneffekt und Paarbildung. Dabei werden energiereiche Sekundärelektronen frei, die weitere Moleküle ionisieren bzw. anregen. Während in nichtelektronegativen Gasen die so erzeugten Elektronen auch nach der Thermalisierung bis zur Rekombination mit einem positiven Ion frei bleiben können, werden sie in elektronegativen Gasen von

neutralen Molekülen eingefangen und so zu negativen Ionen umgewandelt (Elektronen-Anlagerung). Häufig führt die bei der Anlagerung frei werdende Energie zur Dissoziation. Die Erzeugung von Ionen in SF_6 durch energiereiche Röntgenstrahlung verläuft im wesentlichen nach

$$SF_6 + h\nu \longrightarrow SF_6^+ + e^- \qquad \text{I}$$

$$SF_6^+ \longrightarrow SF_5^+ + F \qquad \text{II}$$

$$e^- + SF_6 \longrightarrow SF_6^- \qquad \text{IIIa}$$

$$e^- + SF_6 \longrightarrow SF_5^- + F \qquad \text{IIIb}$$

Die so gebildeten Ionen können mit neutralen Molekülen reagieren und Cluster, wie z.B. $SF_6^- (SF_6)$ oder $SF_6^-(SF_6)_2$ bilden /1.17/.

2.2 Messung der Ionenbeweglichkeit

Die Beweglichkeit K von Ladungsträgern im elektrischen Feld E ist gegeben durch

$$K = \frac{v_d}{E} \qquad (2.2.1)$$

wobei v_d die der thermischen Geschwindigkeit überlagerte Driftgeschwindigkeit in Feldrichtung ist. Die Messung der Driftgeschwindigkeit erfolgt nach folgendem Prinzip: Die nach einem der in 2.1 genannten Verfahren gebildeten Ionen wandern in einem homogenen elektrischen Feld und verursachen so in einem äußeren Stromkreis einen elektrischen Strom. Werden die Ionen pulsförmig erzeugt (wobei die Pulsdauer klein gegen die Driftzeit sein muß), entspricht die zeitliche Dauer des im äußeren Stromkreis fließenden Stromes der Ionendriftzeit.

Bei der Methode nach HORNBECK (zitiert in /1.1/) werden Elektronen pulsförmig durch Photoeffekt aus der Kathode herausgelöst und durch hinreichend hohe Felder so beschleunigt, daß sie Gasmolekeln ionisieren können. Im Volumen entstehen lawinenartig zahlreiche Elektronen und positive Ionen. Da die Driftgeschwindigkeit der Elektronen groß gegen

die der Ionen ist, erfolgt die Erzeugung der positiven Ionen praktisch zur gleichen Zeit im ganzen Meßvolumen. Oszillographisch beobachtet man nach einem rasch abklingenden Elektronenstrom einen Strom von positiven Ionen, aus dessen zeitlichem Verlauf die Driftzeit bestimmt wird. Dieses Verfahren funktioniert jedoch nur in hohen Feldbereichen (und damit bei kleinen Drucken, vgl. Abschnitt 2.4), da die Elektronen bei niedrigen Feldern keine Stoßionisation verursachen. In elektronegativen Gasen kann dann jedoch Anlagerung stattfinden, doch ist die Ausbeute bei Verwendung konventioneller UV-Quellen in der Regel zu klein, um einen meßbaren Strom negativer Ionen nachzuweisen. Durch Einsatz geeigneter Laser läßt sich dieser Mangel jedoch beheben. Das hier skizzierte Verfahren wurde von zahlreichen Autoren zur Messung der Elektronenbeweglichkeit, der Ionisierung bzw. Anlagerung sowie der Beweglichkeit negativer und positiver Ionen angewendet (s.z.B. /1.16 , 1.19 , 2.2 , 2.3 , 2.4/ u.a.).

Einen anderen Weg beschritt SCHLUMBOHM /2.1/, der in einem Meßgefäß mit parallelen Elektroden die Auslösung der Lawinenströme durch spontane Ionisierung des Gases mit Po-α-Teilchen erzielte, die durch eine feine Bohrung in der Kathode in die Entladungsstrecke eingeschlossen wurden.

Durch intensive Volumenionisierung lassen sich Driftmessungen auch ohne lawinenartige Vermehrung der Anfangsladungsträger (d.h. bei niedrigen Feldern) durchführen. VON DER HEIDE /1.6/ erzeugte über eine Funkenstrecke UV-Strahlung, die das Gasvolumen direkt ionisierte.

Bei der Methode von BIONDI und CHANIN (zitiert in /1.1/) werden zwischen Kathode und einem Gitter durch kurze Spannungsstöße Durchschläge verursacht. Die dabei entstehenden Ionen wandern durch das Gitter in den Driftraum zur Anode. Ein älteres Verfahren stellt die Methode von TYNDALL und Mitarbeitern dar (zitiert in /1.1/). Die Ionen werden durch ein Gitter geschickt, das durch einen kurzen Spannungsstoß für die Ionen durchlässig gemacht wird. Die Ionen wandern dann unter dem Einfluß eines homogenen Feldes zur Anode, vor der sie ebenfalls wieder ein Gitter passieren müssen. Dieses zweite Gitter wird ebenfalls durch einen kurzen Spannungspuls durchlässig geschaltet. Die Ver-

zögerung gegenüber dem ersten Spannungspuls ist variabel. Bei einer bestimmten Feldstärke im Driftraum gelangen die Ionen nur bei einer bestimmten Verzögerungszeit (= Driftzeit) zur Anode und können nachgewiesen werden. Ist die zeitliche Verzögerung zwischen dem kurzen Öffnen des ersten und zweiten Gitters größer oder kleiner als die Driftzeit, fließt kein Strom.

Die in den letzten Jahren publizierten Beweglichkeitsmessungen wurden häufig auch mit Driftanordnungen gewonnen, bei denen am Ende der Driftstrecke ein Massenspektrometer angeschlossen war. Beweglichkeit und Identität der Ionen ließen sich damit gleichzeitig bestimmen.

Die meisten der veröffentlichten Driftmessungen wurden jedoch bei niedrigen Drucken (einige Torr) durchgeführt. Der Grund dafür liegt darin, daß die verwendeten Apparaturen Messungen bei höheren Drucken nicht zuließen. Werden die Ionen beispielsweise durch Elektronenlawinen im Driftvolumen gebildet, darf das Produkt aus Druck und Elektrodenabstand einen kritischen Wert nicht übersteigen (vgl. Abschnitt 2.5). Driftröhren mit angeschlossenem Massenspektrometer arbeiten ebenfalls nur im Bereich einiger Torr, da das Massenspektrometer nur bei geringen Drucken ($p \lesssim 10^{-4}$ Torr) betrieben werden kann (s.z.B. /1.1/). Die notwendigen Druckstufen beschränken den maximalen Druck im Driftraum.

Die in der vorliegenden Arbeit benutzte Meßanordnung unterlag hinsichtlich des Druckes keiner Beschränkung, ließ andererseits jedoch eine direkte Identifizierung der Ionen nicht zu. In einem homogenen elektrischen Feld zwischen zwei parallelen Elektroden der Fläche F mit einem Abstand d wird durch einen kurzen Röntgenblitz (mit 2,5 bis 100 ns Dauer) das Volumen homogen ionisiert. Wegen der raschen Anlagerung von Elektronen an neutrale Moleküle in SF_6 werden so Ionen positiver und negativer Ladung gemäß I bis III b, Abschnitt 2.1, erzeugt, die unter dem Einfluß des äußeren Feldes wandern und in einem äußeren Stromkreis einen zeitlich begrenzten, abklingenden Strom liefern. Nach Ablauf der Zeit t_d (Driftzeit) erreichen als letzte diejenigen Ionen eine Elektrode, die unmittelbar vor der gegenüberliegenden Elektrode gebildet worden sind. Wird die Anfangsladungsträgerdichte so gewählt, daß

Raumladungsfelder (s.u.) vernachlässigt werden können, und ist das äußere Feld so hoch, daß keine Volumenrekombination stattfindet (Sättigungsstrom), so gilt für die zeitliche Änderung der Ladungsträgerkonzentration n einer Ionensorte nach Unterbrechung der Strahlung

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n_o}{t_d} \qquad (2.2.2)$$

(n_o: Anfangsladungsträgerkonzentration).

Unter der Voraussetzung, daß die Zeit für die Ionisierung klein gegen t_d ist und mit der Anfangsbedingung $n(t = 0) = n_o$ folgt aus (2.2.2)

$$n(t) = \begin{cases} n_o \cdot (1 - \frac{t}{t_d}) & 0 \leq t \leq t_d \\ 0 & t > t_d \end{cases} \qquad (2.2.3)$$

Der im äußeren Stromkreis durch diese Ionensorte induzierte Strom ist

$$I(t) = \begin{cases} I_o \cdot (1 - \frac{t}{t_d}) & 0 \leq t \leq t_d \\ 0 & t > t_d \end{cases} \qquad (2.2.4)$$

mit

$$I_o = e \cdot n_o \cdot K \cdot F \cdot E \qquad (2.2.5)$$

(e: Ladung des Ions, K: Beweglichkeit, F: Elektrodenfläche).

Bei i Ionensorten unterschiedlicher Driftzeit t_{d_i} ergibt sich anstelle von Gleichung(2.2.4)

$$I(t) = \sum_i I_{o_i} \left(1 - \frac{t}{t_{d_i}}\right) \qquad (2.2.4a)$$

Sind im Meßvolumen nur positive und negative Ionen gleicher Beweglichkeit vorhanden, reduziert sich Gleichung (2.2.4a) zu

$$I(t) = 2 I_o \cdot \left(1 - \frac{t}{t_d}\right) \qquad (2.2.6)$$

In Abbildung 2.1 sind die durch Gleichung (2.2.4a) und Gleichung (2.2.6) gegebenen Ströme für zwei hypothetische Fälle wiedergegeben. In Abbildung 2.2 sind zwei Oszillogramme, wie sie in Argon und SF_6 gemessen wurden, wiedergegeben.

Die Polarität der Ionen läßt sich aus den Signalverläufen entsprechend Gleichung (2.2.4a) oder (2.2.6) prinzipiell nicht ermitteln. Aus der unmittelbar ablesbaren Driftzeit t_d ergibt sich mit (2.2.1) für die Beweglichkeit K:

$$K = \frac{d}{t_d \cdot E} = \frac{d^2}{t_d \cdot U} \qquad (2.2.7)$$

(U: angelegte Spannung).

Die Gleichungen (2.2.4) bis (2.2.6) gelten nur unter der Bedingung, daß Raumladungseffekte vernachlässigbar sind. Während der Driftbewegung der Ladungsträger zur Kathode und Anode findet jedoch eine Ladungstrennung statt, die zu einem inneren Raumladungsfeld führt. Eine Abschätzung der Größenordnung dieser der äußeren Feldstärke E entgegengerichteten Raumladungsfeldstärke E_R kann mit Hilfe der Poisson-Gleichung erfolgen:

$$\frac{dE_R}{dx} = 4\pi n e \qquad (2.2.8)$$

(x: Richtung senkrecht zu den Elektrodenebenen).

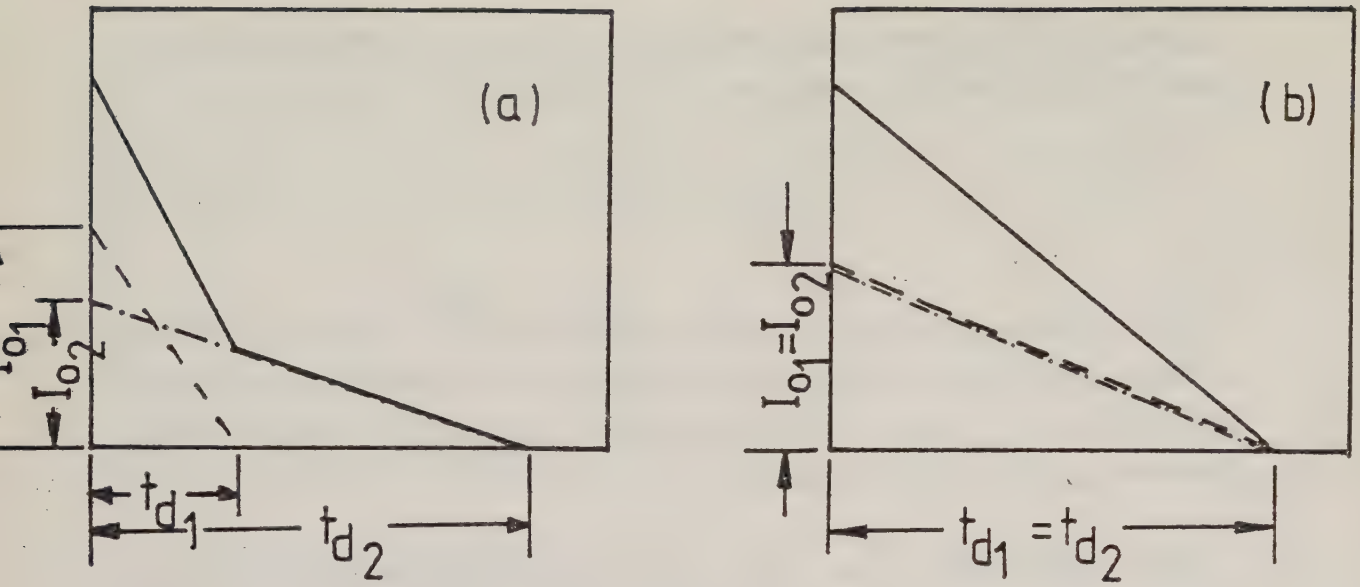


Abb. 2.1 Berechneter Ionenstrom, der sich aus dem Ionenstrom der Ionensorte 1 (– – –) und Ionensorte 2 (–·–·–) zusammensetzt. Resultierender Strom (——). $t_{d_1}=1/3\ t_{d_2}$, $n_{o_1}=1/2\ n_{o_2}$ (a) und $t_{d_1}=t_{d_2}$, $n_{o_1}=n_{o_2}$ (b)

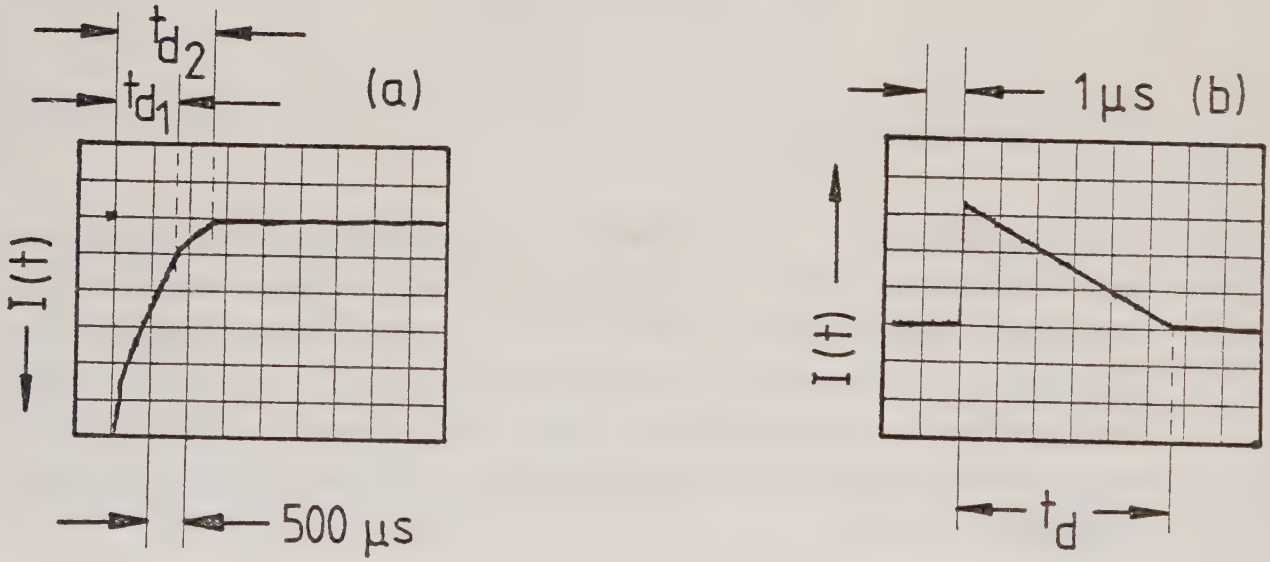


Abb. 2.2 Gemessener Ionenstrom in (a) Argon (p=10,9 bar, d=0,5 cm, U=1500 V), $t_{d_1}=0{,}64\ t_{d_2}$, $n_{o_1}=0{,}57\ n_{o_2}$ und (b) in SF_6 (p=1,1 bar, d=0,32 cm, U=23,5 kV), $t_{d_1}=t_{d_2}$, $n_{o_1}=n_{o_2}$

Für Driftmessungen muß

$$E_R(x) = 4 \pi n e x << E \qquad (2.2.9)$$

erfüllt sein, damit Fehler bei der Messung der Driftzeit vermieden werden. Der ungünstigste Fall ist gegeben, wenn z.B. die Elektronen wegen ihrer höheren Beweglichkeit das Volumen schnell verlassen und eine homogene Verteilung positiver Ionen zurückbleibt, oder wenn bei Ionen gleicher Beweglichkeit nach $t_{d/2}$ die Trennung der beiden Ionensorten erfolgt ist. Größenordnungsmäßig ergibt sich z.B. bei $n_+ = 10^8$ cm^{-3} (eine typische Konzentration) und d = 0,5 cm $E_R = 90,5$ V/cm.

2.3 Messung des Volumenrekombinationskoeffizienten k_r

Durch Volumenrekombination verringert sich nach Abschalten der ionisierenden Strahlung die Zahl der im Meßvolumen enthaltenen Ladungsträger. Die zeitliche Änderung der Ladungsträgerkonzentration ist

$$\frac{dn}{dt} = - k_r n^2 \qquad (2.3.1)$$

mit der Lösung

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{n_o} + k_r t \qquad (2.3.2)$$

(k_r: Rekombinationskoeffizient, n_o: $n(t = 0)$.

Mit $n = \frac{Q}{eV}$ (Q: gesamte im Meßvolumen V noch vorhandene Ladung) folgt

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_o} + \frac{k_r t}{eV} \qquad (2.3.3)$$

($Q_o = Q(t = 0)$: Anfangsladung).

Nach Abschalten der ionisierenden Strahlung läßt sich nach der Zeit t durch Anlegen eines starken elektrischen Feldes die noch im Meßvolumen vorhandene Ladung Q(t) absaugen und mit einem Elektrometer messen (Clearing-Field-Methode). Trägt man den Reziprokwert der gemessenen Ladung gegen t auf, ergibt sich eine Gerade mit der Steigung $\frac{k_r}{eV}$. Diese von LANGEVIN entwickelte Methode (s.z.B. /1.2/) wird von den meisten Autoren angewandt (vgl. /1.7 bis 1.9/). Während beim Clearing-Field die Spannung so hoch gewählt werden muß, daß eine Rekombination der Ionen während der Driftbewegung zur Meßelektrode unterbleibt, beruht eine andere mögliche Meßmethode gerade darauf, eine möglichst geringe Spannung während und nach der Bestrahlung des Meßvolumens anzulegen. Das bedeutet eine Variation der in Abschnitt 2.2 angegebenen Driftzeitbestimmung. Die Ionen geben ihre Ladung nun nicht mehr hauptsächlich an den Elektroden ab, sondern rekombinieren während der wesentlich längeren Driftzeit.

Man erhält dann nicht mehr die charakteristische Dreieckform in den Oszillogrammen des zeitlichen Stromverlaufes, sondern Abklingkurven, für deren zeitlichen Verlauf wegen Gleichung(2.3.3) und Gleichung(2.2.5) gilt:

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_o} + \frac{k_r d}{eKFU} \cdot t \qquad (2.3.4)$$

Der Reziprokwert des Stromes als Funktion der Zeit liefert jetzt eine Gerade mit der Steigung $\frac{k_r d}{eKFU}$. Die Kenntnis der Beweglichkeit ist hier - im Gegensatz zur Clearing-Field-Methode - Voraussetzung.

2.4 Messung des effektiven Stoßionisierungskoeffizienten

Wird ein Elektron in einem Gasvolumen erzeugt, in dem ein homogenes elektrisches Feld besteht, so entnimmt es zwischen den Stößen dem Feld Energie. Die akkumulierte Energie kann zur Ionisierung eines Moleküls ausreichen. Die Anzahl der so im Mittel auf einer Wegstrecke von 1 cm in Feldrichtung von einem Elektron erzeugten Ionenpaare ist der Ionisierungskoeffizient α. Die Ionisierungsenergie erreicht ein Elektron um so schneller, je größer die im Mittel zwischen zwei Stößen aufgenommene Energie ist, d.h. je größer die mittlere freie Weglänge λ_e der Elektronen und die elektrische Feldstärke E sind. Da $\lambda_e \sim \frac{1}{n}$, wird die Anzahl der ionisierenden Stöße von E/n abhängen (n: Teilchendichte). Die Stoßzahl ihrerseits ist proportional zu n, so daß sich für α ergibt

$$\alpha = n \cdot f(E/n) \qquad (2.4.1)$$

Sind Teilchendichte n und Druck p proportional, kann n durch p ersetzt werden. Der Zusammenhang nach Gleichung (2.4.1) ist schon bei den ersten Arbeiten von TOWNSEND im Jahre 1902 beobachtet worden (s.z.B. /2.5/).

Die Messung von α erfolgt im allgemeinen in einem homogenen Feld zwischen zwei parallelen Elektroden. Elektronen, die z.B. durch UV-Bestrahlung aus der Kathode ausgelöst werden, wandern zur Anode und erzeugen dabei in einem äußeren Stromkreis einen Strom i_o. Die Feldstärke ist dabei so gewählt, daß zwar alle ausgelösten Elektronen zur Anode gelangen (Sättigung), aber noch keine Ionisierung durch Stöße eintreten kann. Wird nun die Feldstärke erhöht, wird der Photostrom durch neu gebildete Elektronen verstärkt. Zwischen x und x + dx werden $dN = N(x)\alpha dx$ neue Ionenpaare erzeugt, wenn N(x) die Zahl der Elektronen bei x ist. Integration ergibt:

$$N(x) = N_o \exp(\alpha x) \qquad (2.4.2)$$

(N_o: Zahl der Elektronen bei x = 0). Auf die Anode im Abstand d gelangen also

$$N(d) = N_o \exp(\alpha d) \qquad (2.4.2a)$$

Elektronen.

Für den Strom folgt:

$$i = i_o \exp(\alpha d) \qquad (2.4.3)$$

Ein an der Kathode ausgelöstes Elektron bildet auf seinem Weg zur Anode eine lawinenartig anschwellende Elektronenwolke. Je Anfangselektron gelangen exp(αd) Elektronen auf die Anode. Dabei sind exp(αd) -1 neue Ionenpaare gebildet worden. Im äußeren Kreis fließt ein Strom i, der den anfänglichen Photostrom i_o um ein Mehrfaches übertrifft.

Aus Gleichung (2.4.3)folgt direkt

$$\ln \left(\frac{i}{i_o}\right) = \alpha d \qquad (2.4.4)$$

Hieraus läßt sich bereits ein einfaches Verfahren zur experimentellen Bestimmung von α ableiten: Bei konstant gehaltenem E/n bzw. E/p wird der Photostrom bei verschiedenen Elektrodenabständen d gemessen. $\ln(\frac{i}{i_o})$ gegen d aufgetragen, muß eine Gerade der Steigung α ergeben.

In elektronegativen Gasen kann der Stoßionisierungskoeffizient α wegen der hier gleichzeitig stattfindenden Elektronenanlagerung nicht voll wirksam werden, vielmehr muß hier ein effektiver Stoßionisierungskoeffizient

$$\bar{\alpha} = \alpha - \eta \qquad (2.4.5)$$

angesetzt werden. Die Zahl der auf einer Wegstrecke von 1 cm in Feldrichtung angelagerten Elektronen wird hier durch den Elektronenanlagerungskoeffizienten η beschrieben.

Unter der Annahme, daß die Anlagerung von Elektronen entweder über

a) direkte Anlagerung: $AB + e \longrightarrow AB^-$ (2.4.6)

oder über

b) dissoziativer Anlagerung: $AB + e \rightarrow (AB^-)^* \longrightarrow A + B^-$ (2.4.7)

erfolgt, leiteten HARRISON und GABALLE /2.6/ für den Photostrom unter Berücksichtigung von Ionisierung und Anlagerung folgende Gleichung her:

$$i = i_o \left\{ \frac{\alpha}{\alpha-\eta} \exp\left[(\alpha-\eta)d\right] - \frac{\eta}{\alpha-\eta} \right\} \qquad (2.4.8)$$

die für $\eta = 0$ in Gleichung (2.4.3) übergeht.

Die Analyse von Meßwerten an Hand dieser Gleichung erfordert bereits ein sorgfältiges Anpassen der berechneten Stromverläufe an die Meßwerte. Parameter sind α und η. Diese Werte werden so lange variiert, bis die Abweichung von berechnetem und gemessenem Kurvenverlauf minimal geworden ist. Aus diesem Verfahren ergibt sich dann α, η und $\bar{\alpha}$. Zahlreiche publizierte Ergebnisse - auch in SF_6 - beruhen auf diesem Verfahren (s.z.B. /2.7 , 1.14 , 1.15/).

Für den Fall, daß die Ladungsträger pulsförmig und homogen im Volumen zwischen Anode und Kathode erzeugt werden (z.B. durch eine α-Quelle oder einen kurzen Röntgenblitz), leitete RAETHER /2.2/ den zu erwartenden zeitlichen Stromverlauf unter Berücksichtigung von Elektronen-Ionisierung und -anlagerung her. Die Zeitdauer der Ladungsträgererzeugung wird als klein gegen die Driftzeit der Elektronen und positiven sowie negativen Ionen angenommen. RAETHER erhielt unter der Voraussetzung, daß die positiven und negativen Ionen mit ihrer Driftbewegung erst beginnen, wenn alle Elektronen aus dem Volumen verschwunden sind (diese Annahme ist wegen der hohen Elektronengeschwindigkeit gerechtfertigt):

$$I_-(t) = \frac{eN_o}{T_-} \exp(\bar{\alpha} v_- t) \left(1 - \frac{t}{T_-}\right) \quad 0 \leq t \leq T_- \qquad (2.4.9)$$

$$I_+(t) = \frac{e\alpha N_o}{T_+ \bar{\alpha}^2 d} \left\{\exp(\bar{\alpha} d) - \exp\left[\bar{\alpha} v_+ (t-T_-)\right] - \bar{\alpha}\left(d - v_+\left[t-T_-\right]\right)\right\}$$

$$+ \frac{eN_o}{T_+} \left(1 - \frac{t - T_-}{T_+}\right) \qquad (2.4.10)$$

$$I_n(t) = \frac{e\eta N_o}{T_n \bar{\alpha}^2 d} \{\exp\left[\bar{\alpha}(d-v_n(t-T_-))\right] - 1 - \bar{\alpha}(d-v_n[t-T_-])\} \qquad (2.4.11)$$

mit $T_- \leq t \leq T_- + T_{+,n}$ für (2.4.10) und (2.4.11).

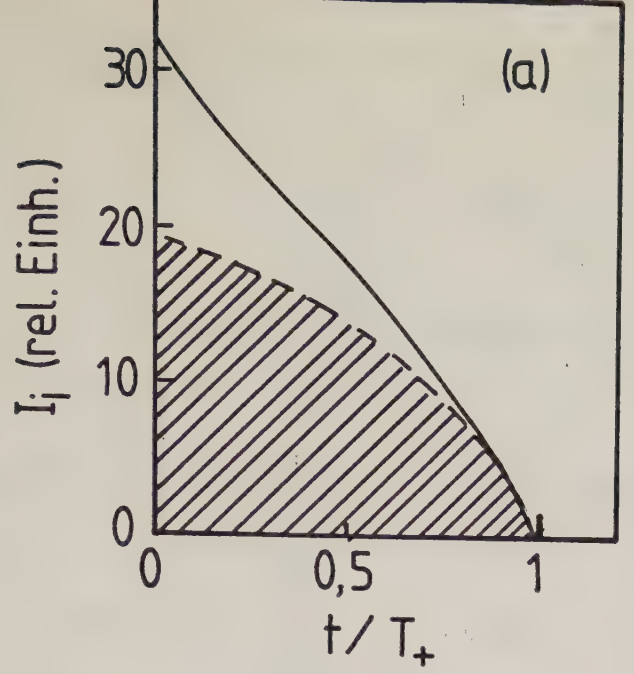
Dabei bedeuten: I_-, I_+, I_n Komponenten des Elektronen- bzw. positiven oder negativen Ionenstroms; e: Elementarladung; N_o: die Zahl der zur Zeit t = 0 erzeugten Ladungsträgerpaare; T_-, T_n, T_+ : die Driftzeiten der Elektronen, negativen Ionen bzw. positiven Ionen; v_-, v_n, v_+: die entsprechenden Driftgeschwindigkeiten; d: der Abstand der Elektroden.

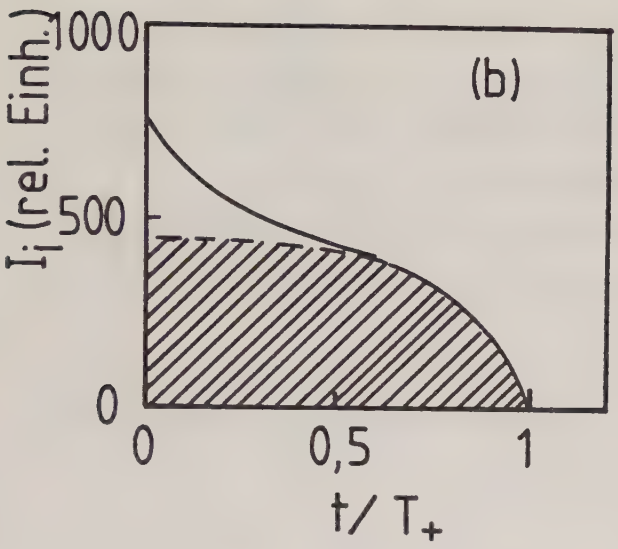
Der Term $\frac{N_o}{T_+}\left(1 - \frac{t-T_-}{T_+}\right)$ in Gleichung (2.4.10) trägt dem Umstand Rechnung, daß im Falle homogener Volumenionisierung (durch einen Röntgenblitz) von Anfang an auch positive Ionen im Volumen enthalten sind und damit auch im Falle $\alpha = 0$ zu einem Strom beitragen. Im Falle hoher Gasverstärkung kann dieser Term vernachlässigt werden. Ein typischer Stromverlauf, wie er bei Feldstärken, für die $\alpha > \eta$ gilt, etwa zu beobachten wäre, ist in Abb.2.3 dargestellt. Die Elektronenkomponente fehlt aus Maßstabsgründen. Hierbei wurde $T_n = T_+$ angenommen, $\alpha = 3$ und $\eta = 2$ gesetzt. Deutlich ist ein Anwachsen der Gasverstärkung mit zunehmendem Elektrodenabstand d zu beobachten. Die schraffierte Fläche gibt die durch die positiven Ionen transportierte Ladung wieder.

Die Bestimmung des wirksamen Ionisierungskoeffizienten $\bar{\alpha}$ kann nun auf drei verschiedenen Wegen erfolgen:

a) Analyse des Stromsignals für $0 \leq t \leq T_-$

Gleichung (2.4.9) gibt die reine Elektronenkomponente wieder. Mit einsetzender Ionisation und Anlagerung werden aber bereits während T_- Ionen gebildet. Diese Ionen tragen somit auch zum gesamten Strom bei, und Gleichung 2.4.9 gibt dann den Stromverlauf nicht korrekt wieder. Eine eigene genaue Berechnung (s.Anhang) liefert für den gesamten Strom unter Berücksichtigung von Elektronenstromkomponente sowie des gleichzeitig hervorgerufenen positiven und negativen Ionenstromes ($x = \frac{t}{T_-}$, $0 \leq x \leq 1$):





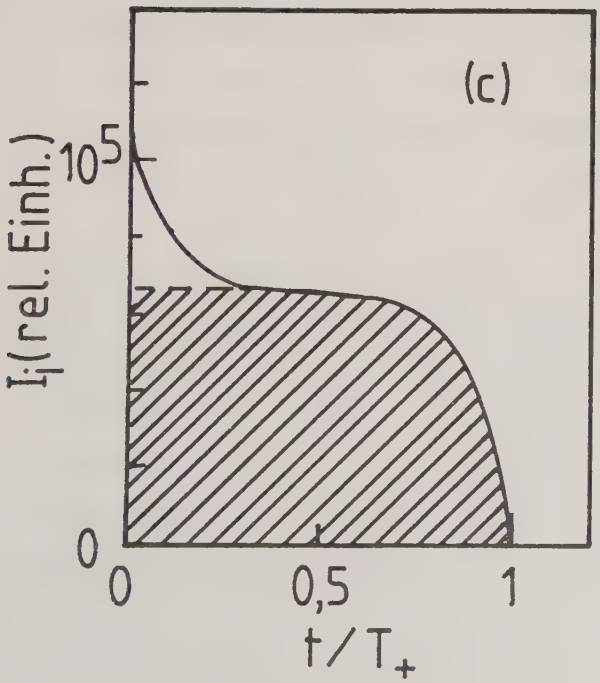


Abb. 2.3

Nach Gl. (2.4.10) bzw. Gl. (2.4.11) berechnetes Ionenstromsignal $I_i = I_+ + I_-$

$\alpha = 3\ cm^{-1}$, $\eta = 2\ cm^{-1}$

a) d = 2 cm
b) d = 5 cm
c) d = 10 cm

$$I(x) = eN_o \{\frac{v_-}{d} \exp(\bar{\alpha}xd)\,[1-x] + (\frac{\alpha}{\bar{\alpha}}\,\frac{v_+}{d} + \frac{\eta}{\bar{\alpha}}\,\frac{v_n}{d})$$

$$\cdot(\exp(\bar{\alpha}xd)\,[1-x] - 1 + \frac{1}{\bar{\alpha}\,d}\,[\exp(\bar{\alpha}xd) - 1]) + \frac{v_+}{d}\} \quad (2.4.12)$$

Im Falle $\alpha = \eta$ reduziert sich (2.4.12) zu:

$$I(x) = eN_o \{\frac{v_-}{d}\,(1-x) + (\alpha v_+ x + \eta v_n x)\,(1 - \frac{x}{2}) + \frac{v_+}{d}\} \quad (2.4.13)$$

Für kleine α und η (d.h. niedrige Drucke) dominiert auf jeden Fall der bereits durch Gleichung (2.4.9) angegebene Term. Im Bereich höherer Drucke (d.h. zahlenmäßig größerer α und η) können, wie gleich gezeigt wird, die Ionenstromkomponenten vollständig überwiegen. Mit $\alpha = \eta$ ergibt Gleichung (2.4.13) näherungsweise dreieckförmige Stromsignale, solange die Ionenstromkomponente klein gegen die Elektronenstromkomponente ist.

Abb.2.4 zeigt den nach Gleichung (2.4.12) berechneten Stromverlauf für $\alpha < \eta$ (E/p = 115 V $cm^{-1}Torr^{-1}$), $\alpha = \eta$ (E/p = 118 V $cm^{-1}Torr^{-1}$) und $\alpha > \eta$ (E/p = 120 V $cm^{-1}Torr^{-1}$).

In Abb.2.5 wird der Einfluß des Druckes auf I für den Fall $\alpha = \eta$ (E/p = 118 V $cm^{-1}Torr^{-1}$) simuliert. Abb.2.6 zeigt die Verhältnisse für $\alpha > \eta$ (E/p = 120 V cm^{-1} $Torr^{-1}$), Abb.2.7 für $\alpha < \eta$ (E/p = 115 V cm^{-1} $Torr^{-1}$). Die entsprechenden α- und η-Werte wurden der Arbeit von BHALLA und CRAGGS /1.14/ entnommen.

Da sich an Hand der Abbildungen 2.5 bis 2.7 die Driftzeit T_- offensichtlich nur in einem sehr engen Druck-und Feldstärkebereich (bei SF_6 $p \leq 100$ Torr, $E/p \approx 115...120$ V $cm^{-1}Torr$) direkt bestimmen läßt, sind einer Methode zur Bestimmung von $\bar{\alpha}$ bzw. α und η durch Anpassen von Gleichung (2.4.12) an gemessene Oszillogramme enge Grenzen gesetzt. Zusätzlich ist auch die Kenntnis der Ionenbeweglichkeiten nötig. Weitere Einzelheiten bezüglich der Auswertung von gemessenen Stromverläufen sind in Abschnitt 5.3.4 beschrieben.

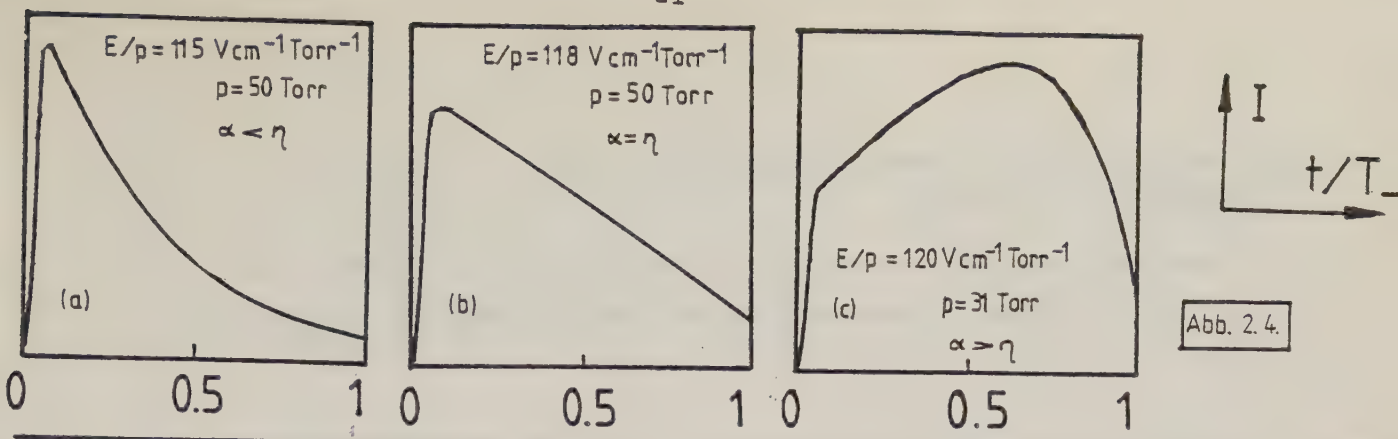


Abb. 2.4.

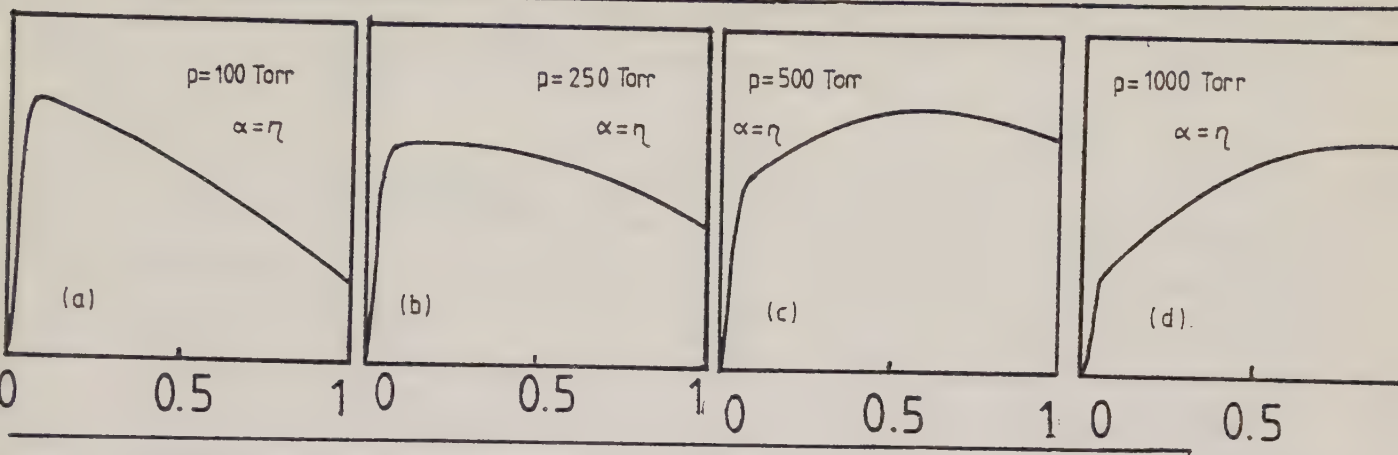


Abb. 2.5

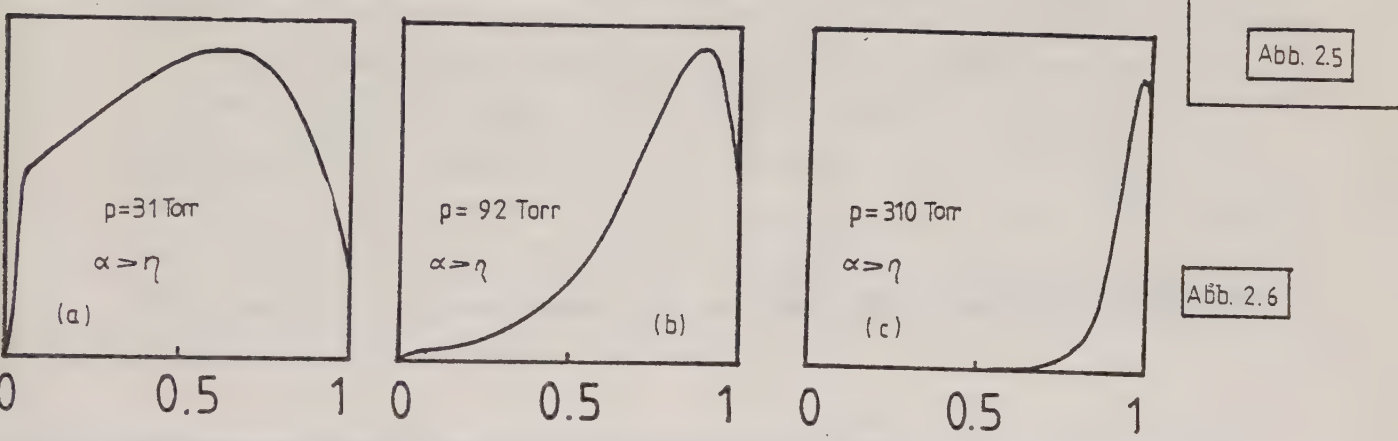


Abb. 2.6

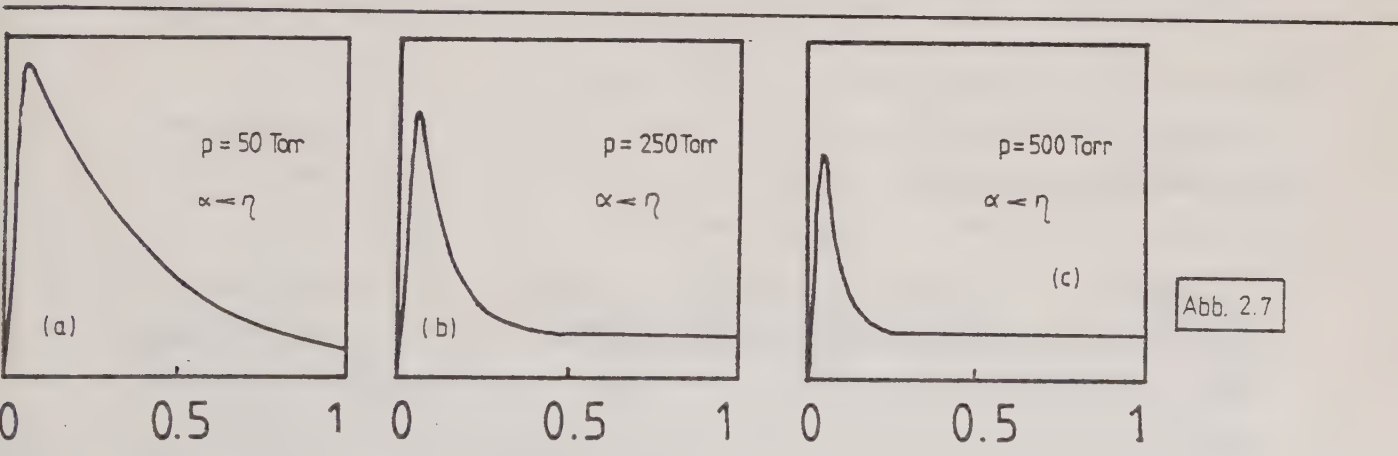


Abb. 2.7

Abb. 2.4 bis 2.7
Nach Gl. (2.4.12) bzw. Gl. (2.4.13) berechneter Stromverlauf I ($0 \leq t \leq T_-$) als Funktion von t/T_- (kein einheitlicher Maßstab für $I(t)$). Abb.2.5 (a bis (d) $E/p = 118$ Vcm^{-1}Torr^{-1}, Abb. 2.6 (a) bis (c) $E/p = 120$ Vcm^{-1}Torr^{-1}, Abb. 2.7 (a) bis (c) $E/p = 115$ Vcm^{-1}Torr^{-1} . $d = 0{,}3$ cm

b) Vergleich der bei verschiedenen E/p-Werten gemessenen Ladungen

Bestimmt man die Ladung, die durch die nach Gleichung (2.4.9) bis (2.4.11) definierten Stromkomponenten transportiert wird, ergibt sich:

$$Q_- = \int_0^{T_-} I_- dt = eN_o \left\{ \frac{1}{\bar{\alpha}^2 d^2} \left[\exp(\bar{\alpha} d) - 1 \right] - \frac{1}{\bar{\alpha} d} \right\} \qquad (2.4.14)$$

$$Q_+ = \int_{T_-}^{T_+ + T_-} I_+ dt = eN_o \left\{ \frac{\alpha}{\bar{\alpha}^2 d} \exp(\bar{\alpha} d) - \frac{\alpha}{\bar{\alpha}^3 d^2} \left[\exp(\bar{\alpha} d) - 1 \right] - \frac{\alpha}{2\bar{\alpha}} + \frac{1}{2} \right\} \qquad (2.4.15)$$

$$Q_n = \int_{T_-}^{T_+ + T_-} I_n dt = eN_o \left\{ - \frac{\eta}{\bar{\alpha}^3 d^2} + \frac{\eta}{\bar{\alpha}^3 d^2} \exp(\bar{\alpha} d) - \frac{\eta}{\bar{\alpha}^2 d} - \frac{\eta}{2\bar{\alpha}} \right\} \qquad (2.4.16)$$

Die Gesamtladung ergibt sich aus der Summe von Q_-, Q_+ und Q_n:

$$Q = Q_- + Q_+ + Q_n = \frac{eN_o}{d} \left\{ \frac{\alpha}{\bar{\alpha}^2} \left[\exp(\bar{\alpha} d) - 1 \right] - \frac{\eta d}{\bar{\alpha}} \right\} \qquad (2.4.17)$$

Reihenentwicklung liefert:

$$Q = eN_o \left(1 + \frac{\alpha d}{2!} + \frac{\alpha(\alpha - \eta) d^2}{3!} + \ldots \right) \qquad (2.4.18)$$

Findet keine Ionisierung statt, so gilt für diesen E/p-Bereich ($\alpha = 0$):

$$Q_o = eN_o = Q_o \qquad (2.4.19)$$

Mit Gleichung (2.4.19) und Gleichung (2.4.17) folgt

$$\frac{Q}{Q_o} = \frac{1}{d}\left\{\frac{\alpha}{\bar{\alpha}^2}\left[\exp(\bar{\alpha}d) - 1\right] - \frac{\eta d}{\bar{\alpha}}\right\} \qquad (2.4.20)$$

Bei festem E/p läßt sich also durch Integration der oszillographierten Elektronen- und Ionenströme das Verhältnis Q/Q_o als Funktion des Elektrodenabstands bestimmen. Durch Variation von α und η wird dann - analog zu dem Verfahren mit stationären Photoströmen - versucht, die gemessenen Q/Q_o-Werte mit den nach Gleichung (2.4.20) berechneten Werten in Übereinstimmung zu bringen. Die in Abschnitt 2.4.a) erwähnte Korrektur ist in dieser Ableitung nicht berücksichtigt worden, da sie nur den zeitlichen Bereich bis T_- betrifft und $T_{n,+} \approx 400\, T_-$ ist. Der dadurch hervorgerufene Fehler beträgt maximal 0,25%, liegt also weit innerhalb der dieser Methode innewohnenden Fehlergrenzen (vgl. Abschnitt 6.4). Da nur Ladungen verglichen werden, ergibt sich für diese Methode prinzipiell keine Einschränkung hinsichtlich des Druckes bei der Bestimmung von $\bar{\alpha}$.

c) Analyse der Ionenströme

SCHLUMBOHM /2.1/ schlug zur Analyse der Elektronen- und Ionenströme folgendes Verfahren vor (hohe Gasverstärkung wird vorausgesetzt!): Der Elektronenstrom nach Gleichung (2.4.9) hat zur Zeit $t_m = T_-(1 - \frac{1}{\bar{\alpha}d})$ ein Maximum; aus der zeitlichen Lage von t_m läßt sich $\bar{\alpha}$ mit Kenntnis von T_- bestimmen. Ist die Bestimmung von T_- unsicher - etwa für den Fall, daß der Elektronenstrom vom Ionenstrom teilweise oder ganz überdeckt wird -, läßt sich $\bar{\alpha}$ auch mit der Driftzeit T_+ des positiven Ionenstroms ermitteln. Unter Vernachlässigung der Anfangsladungsträger folgt aus Gleichung (2.4.10):

$$I_+(t) = k_1\left(\exp\left[\bar{\alpha}d\right] - \exp\left[\bar{\alpha}d\,\frac{t}{T_+}\right]\right) \qquad (2.4.21)$$

(mit $k_1 = \frac{e\, N_o \alpha}{T_+ \bar{\alpha}^2 d}$).

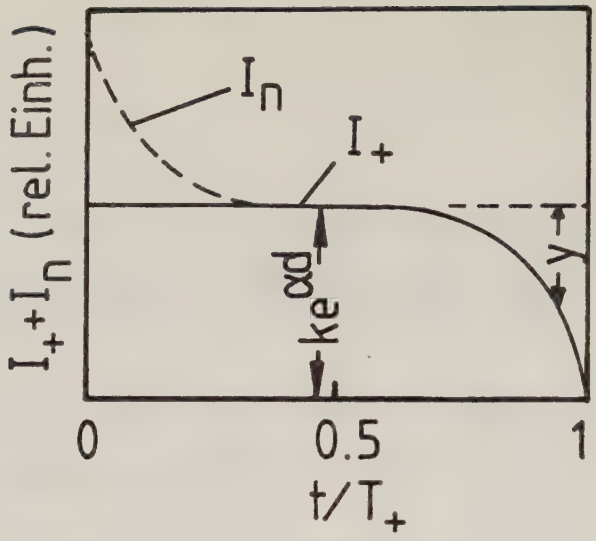


Abb.2.8
Schematische Darstellung des Ionenstromes (vgl.Abb.2.3)

Durch halblogarithmisches Auftragen von $y = I_+(0) - I_+(t)$ (Abb.2.8) gegen t/T_+ ergibt sich aus der Steigung der Geraden mit Kenntnis von T_+ das Produkt $\bar{\alpha}d$. Die Gasverstärkung muß dabei so groß sein, daß der positive Ionenstrom deutlich hervortritt.

Unter Vernachlässigung der additiven Terme in Gleichung (2.4.11) folgt

$$I_n = k_2 \exp\left[\bar{\alpha}d\left(1 - \frac{t}{T_n}\right)\right] \qquad (2.4.22)$$

T_n folgt aus der Zeitkonstante $\frac{T_n}{\bar{\alpha}d}$ des Abklingens von I_n.

Aus dem Amplitudenverhältnis von negativem zu positivem Ionenstrom zur Zeit $t = T_-$ ergibt sich η/α:

$$\frac{\eta}{\alpha} = \frac{I_n\, v_+}{I_+\, v_n} \qquad (2.4.23)$$

Wie bereits angedeutet, arbeitet dieses Verfahren nur bei hoher Gasverstärkung genau. Damit scheiden Messungen bei höheren Drucken von vornherein aus, da hier Kurvenläufe wie in Abb.2.8 nicht erzielt werden können. Die dazu nötigen Abstände und Feldstärken lassen sofort Ladungsträgerkonzentrationen entstehen, die zu Streamern führen (vgl. Abschnitt 2.5).

Statt der pulsförmigen Erzeugung von Ladungsträgerpaaren im gesamten Volumen durch Ionisation wird von verschiedenen Autoren (vgl.

Abschnitt 2.2) eine Methode angegeben, bei der eine Schicht von Elektronen pulsförmig aus der Kathode ausgelöst wird. Die im äußeren Stromkreis induzierten Ströme zeigen prinzipiell eine ähnliche Gestalt wie durch Gleichungen (2.4.9) bis (2.4.11) angegeben. Die Analyse der Elektronen- und Ionenströme erfolgt an Hand der von RAETHER /2.2/ für diesen Fall angegebenen Gleichungen. Wie bei dem in 2.4.c) angegebenen Fall sind hohe E/p-Bereiche ($\alpha > \eta$) für eine genaue Analyse nötig.

2.5 Der Übergang von der unselbständigen in die selbständige Entladung

Bei den bisherigen Betrachtungen ist davon ausgegangen worden, daß die zur Erzeugung einer Elektronenlawine notwendigen Anfangsladungsträger durch eine äußere Quelle bereitgestellt werden. Bei genügend hohen Feldstärken kann jedoch eine Entladung entstehen, die unabhängig von der Zufuhr von Ladungsträgern aus einer fremden Quelle wird. In der Entladung werden dann die zur Aufrechterhaltung erforderlichen Ladungsträger durch Stoßionisation oder sekundäre Prozesse gebildet. Bei sehr hohen Feldern können z.B. energiereiche positive Ionen neue Elektronen aus der Kathode herausschlagen. Wenn γ die Zahl der ausgelösten Elektronen pro an der Kathode eintreffendem Ion bezeichnet, geht Gleichung 2.4.3 über in (Elektronenanlagerung sei hier vernachlässigt):

$$i = i_o \frac{\exp(\alpha d)}{1 - \gamma \exp(\alpha d)} \qquad (2.5.1)$$

($\exp(\alpha d) >> 1$).

Für $\gamma \exp(\alpha d) = 1$ wird i in Gleichung (2.5.1) unendlich (Townsend'sche Zündbedingung). Da jedes von der Kathode ausgehende Elektron $\exp(\alpha d)$ positive Ionen erzeugt, die an der Kathode $\gamma \exp(\alpha d)$ Elektronen auslösen, entsteht in diesem Fall ($\gamma \exp(\alpha d) = 1$) für jedes Anfangselektron ein Sekundärelektron, das seinerseits eine gleich große Lawine wie das Primärelektron erzeugt usw. $\gamma \exp(\alpha d) > 1$ bedeutet, daß für jedes Anfangselektron mehr als ein Sekundärelektron bereitgestellt wird. Jede durch dieses Sekundärelektron erzeugte Lawine ist größer

als die vorhergehende. In beiden Fällen werden durch den selbständigen Aufbau nachfolgender Lawinengenerationen (Generationsmechanismus) die zur Aufrechterhaltung der Entladung notwendigen Ladungsträger bereitgestellt (selbständige Entladung). Im Falle, daß die Nachfolgelawinen größer oder gleich der Anfangslawine sind, ist auch ein Entladungsaufbau möglich, bei dem das erste Elektron durch spontane Ionisation (kosmische Strahlung, natürliche Radioaktivität der Umgebung) bereitgestellt wird.

Im Falle $\gamma \exp(\alpha d) < 1$ sind die Sekundärlawinen kleiner als die Primärlawinen (unselbständige Entladung).

Bei diesen Überlegungen sind andere mögliche Effekte wie Photoionisation im Gas sowie Photoemission an der Kathode u.a. /1.11/ nicht berücksichtigt. Ebenso sind Raumladungseffekte vernachlässigt, die mit der Länge der Entladungsstrecke und dem Gasdruck p zunehmen. Es hat sich gezeigt, daß die Bestimmung der Zündspannung nach der Townsend-Bedingung nur für kleine $p \cdot d = 200...1000$ Torr cm möglich ist. Bei großen $p \cdot d$ werden andere Zündmechanismen wirksam, bei denen die Raumladungen in der Entladungsstrecke eine wesentliche Rolle spielen (s.u.).

Die Ionisierungszahlen α und γ können allgemein in der Form

$$\alpha = p \cdot f(E/p); \qquad \gamma = g(E/p) \tag{2.5.2}$$

geschrieben werden (vgl. Abschnitt 3.3.1). Die Townsend-Bedingung lautet damit

$$g(E/p) \exp\left[p \cdot f\,(E/p) d\right] = 1$$

oder

$$p \cdot d \cdot f\,(E/p) = \ln\left(\frac{1}{g(E/p)}\right) \tag{2.5.3}$$

Mit $E/p = \frac{U_z}{pd}$ (U_z: Zündspannung) folgt aus Gleichung (2.5.3)

$$U_z = \Phi(p \cdot d) \qquad (2.5.4)$$

Dieser als Paschengesetz bekannte Zusammenhang besagt, daß die Durchschlagsspannung U_z nur eine Funktion von $p \cdot d$ ist. Abb. 2.9 zeigt die Paschenkurve für SF_6 /1.11/.

Die bei den Überlegungen zum Generationsmechanismus vorgenommene Vernachlässigung von Raumladungseffekten ist nicht mehr zulässig, wenn die Anzahl der Elektronen in der Lawine eine kritische Zahl $N_k \approx 10^8$ überschreitet. Nach RAETHER und MEEK /2.2/ schlägt die Lawine dann in einen Streamer um, dessen weitere Entwicklung durch das Zusammenwirken von Raumladungsfeld und Photoionisation bestimmt wird. Durch die Mitwirkung der Photoionisation kann sich der Streamer rasch ausbreiten ($v \approx 10^8$ cm/s). Die Herausbildung eines Streamers führt in homogenen Feldern immer zum Durchschlag.

Startet ein Elektron von der Kathode und erzeugt pro cm Wegstrecke $\bar{\alpha} = \alpha - \eta$ Elektronen, muß es einen Weg x_k zurücklegen, um N_k Elektronen zu erzeugen:

$$\exp(\bar{\alpha}\, x_k) = 10^8$$

bzw.

$$\bar{\alpha}\, x_k \tilde{=} 18.5 \qquad (2.5.5)$$

Die beobachteten Abweichungen vom Paschengesetz für hohe Drucke und kleine Elektrodenabstände (Abb.2.10) lassen sich mit Kenntnis des Streamer-Mechanismus plausibel deuten. In den genannten Fällen beginnen Feldinhomogenitäten (Mikrogeometrie der Elektrodenoberfläche, Randfeldeffekte) eine große Rolle zu spielen. Da die Feldstärke an der Spitze

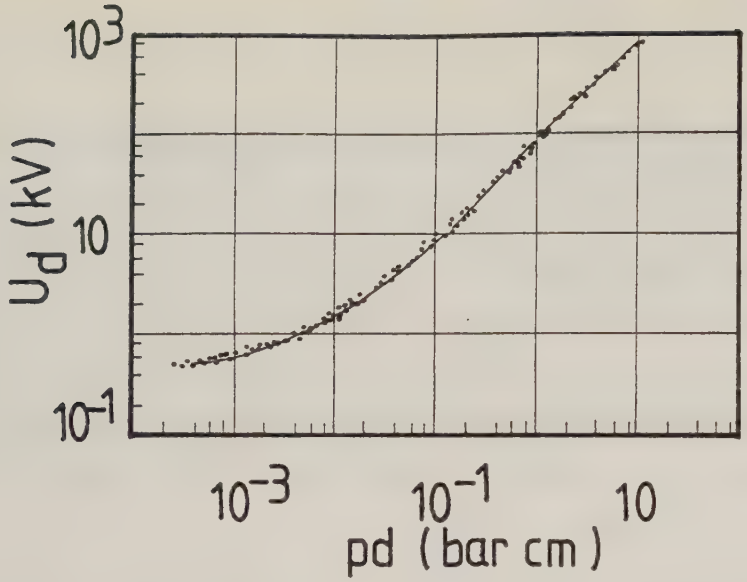


Abb 2.9
Paschenkurve für SF_6 nach /1.11/

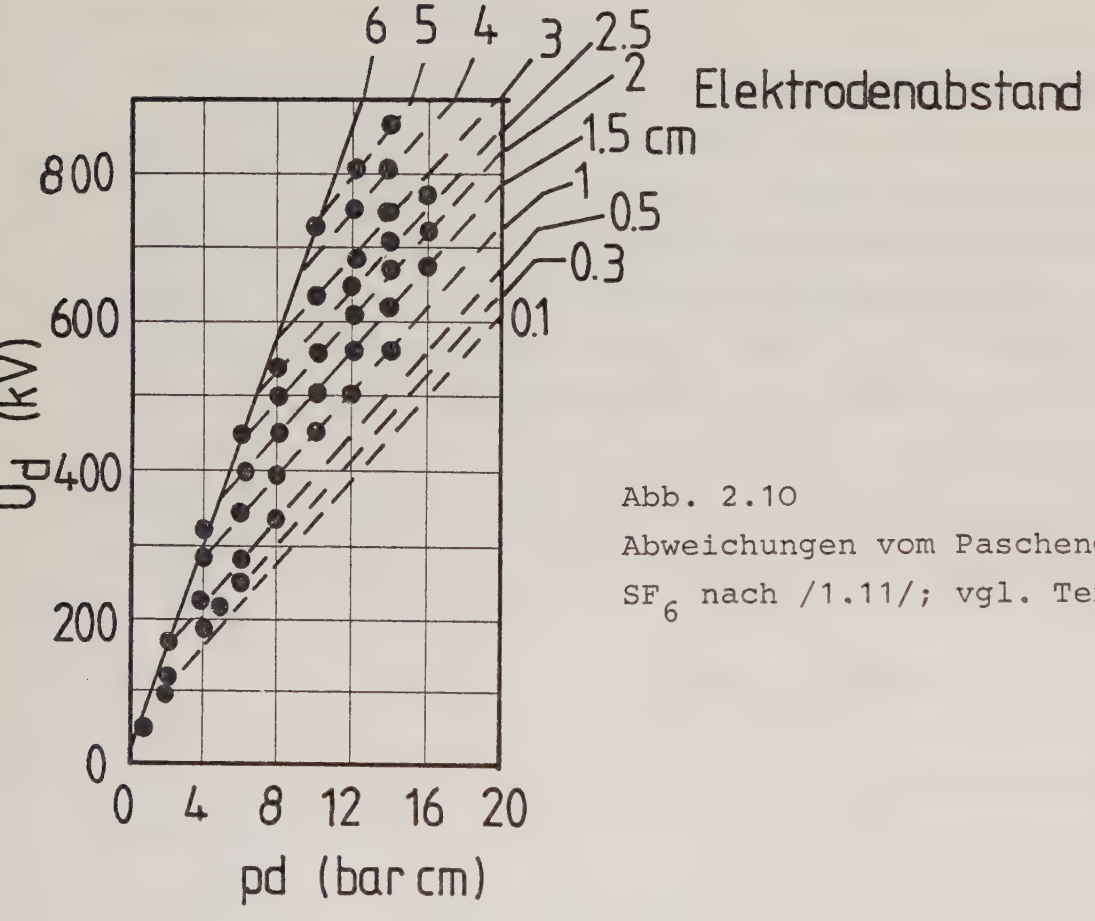


Abb. 2.10
Abweichungen vom Paschengesetz für SF_6 nach /1.11/; vgl. Text

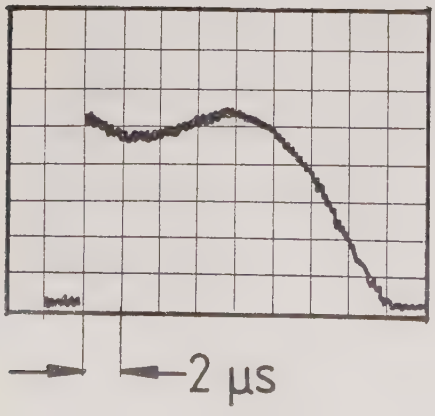


Abb. 2.11
Durch Sekundäreffekte an der Elektrode verändertes Ionenstromsignal in SF_6; p=35,5 Torr, U=5720 V, d=1,05 cm

einer mikroskopischen Unebenheit in der Elektrodenoberfläche wesentlich höher ist als die homogene Feldstärke der Umgebung, kann in diesen Gebieten - insbesondere bei hohen Drucken - rasch die für die Bildung eines Streamers notwendige Elektronenzahl gebildet werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Messungen ausschließlich im Gültigkeitsbereich der Paschenkurve durchgeführt. Der E/p-Bereich wurde stets so gewählt, daß Sekundäreffekte wie das Auslösen von Elektronen durch energiereiche positive Ionen an der Kathode keine Rolle spielten. Diese Sekundäreffekte bewirken ein Anwachsen des positiven Ionenstroms bis hin zu einem Maximum, das bei Fehlen dieser Effekte nicht auftritt (Abb.2.11). Ohne Sekundäreffekte ist auch bei höchsten Gasverstärkungen stets nur ein Plateau zu erwarten (vgl. Abb.2.3).

3. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

3.1 Theoretische Grundlagen der Ionenbeweglichkeit in Gasen

3.1.1 Einführung*

Die einfachste Beschreibung der Ionenbewegung in einem Gas unter dem Einfluß eines schwachen elektrischen Feldes E geht von der Vorstellung aus, daß die Ionen sich im thermischen Gleichgewicht mit den neutralen Gasmolekülen befinden und daß die Ionenkonzentration so klein ist, daß Ion-Ion-Wechselwirkung vernachlässigt werden kann.

Es ist dann

$$\frac{M}{2} v_{th}^2 = \frac{m}{2} v_i^2 = \frac{3}{2} kT \qquad (3.1.1)$$

M: Masse des neutralen Gasmoleküls, m: Ionenmasse, $M \approx m$, k: Boltzmann-Konstante.

Der thermischen Geschwindigkeit v_{th} überlagert sich eine Bewegung in Feldrichtung, die durch die Driftgeschwindigkeit v_d charakterisiert ist. Bei kleinen Feldstärken ist

$$v_d \ll v_{th}$$

Man kann nun die Bewegung eines einzelnen Ions so beschreiben, daß es nach einem Zusammenstoß mit einem neutralen Gasmolekül eine Bahn beschreibt, die durch die Richtung der Geschwindigkeit nach dem Stoß und die Feldrichtung bestimmt ist. Durch die Kraft F = eE wird das Ion beschleunigt, und seine Gesamtgeschwindigkeit wächst an. Im folgenden Stoß mit einem neutralen Gasmolekül wird wieder eine statistische Verteilung der Geschwindigkeit erzielt. Das überlagerte elektrische Feld bewirkt nun, daß der Schwerpunkt der Ionenbewegung in Feldrichtung erfolgt. Wenn die Zeit zwischen zwei Stößen τ nicht von E abhängt ($v_d \ll v_{th}$), dann ist

* Für die folgenden Betrachtungen wird das absolute CGS-System zugrundegelegt.

$$\tau = \frac{\lambda_i}{v_{th}} \qquad (3.1.2)$$

wo λ_i die mittlere freie Weglänge des Ions und v_{th} seine thermische Geschwindigkeit bedeuten. Während der Zeit τ wird das Ion in Feldrichtung beschleunigt und erreicht eine Endgeschwindigkeit vor dem nächsten Stoß von

$$v = (\frac{e}{m} E)\ \tau \qquad (3.1.3)$$

Als Driftgeschwindigkeit in Feldrichtung ist 1/2 v anzusetzen, da als Anfangsgeschwindigkeit v = 0 angenommen wurde.

Es ergibt sich also für v_d mit Gleichung (3.1.3)

$$v_d = \frac{1}{2} \frac{e}{m} E\tau = \frac{1}{2} \frac{e}{m} \cdot \frac{\lambda_i}{v_{th}} E = KE \qquad (3.1.4)$$

Die Driftgeschwindigkeit ist der Feldstärke proportional, und die Proportionalitätskonstante K wird als Beweglichkeit bezeichnet. Es folgt aus Gleichung (3.1.4) sofort, daß $K \sim p^{-1}$, da sich die mittlere freie Weglänge umgekehrt proportional zum Druck verhält.

Diese schon um die Jahrhundertwende von LANGEVIN (s.z.B./1.10/) entwickelte Theorie gab zwar die beobachtete Druckabhängigkeit wieder, die absoluten Werte von K waren jedoch zu groß. Wichtigste Fehlerquelle war offensichtlich die Annahme gleicher freier Weglängen für Ionen und Moleküle. 1905 publizierte LANGEVINeine verbesserte Theorie (s./1.10/), die für den Bereich geringer Ionenenergien gültig sein sollte.

In der Ableitung wurde die Ion-Molekülwechselwirkung genauer berücksichtigt. Bei größeren Entfernungen von Ion und neutralem Gasmolekül wirkt eine anziehende Kraft, die von der Wechselwirkung der Ionenladung mit dem im neutralen Molekül induzierten Dipolmoment herrührt. Bei kleinen Abständen findet eine abstoßende Wirkung statt, die durch die Annahme harter Kugeln als Modell für das Ion und das Molekül be-

rücksichtigt wurde. LANGEVIN fand für die Beweglichkeit K:

$$K = \frac{A(\lambda)}{\sqrt{\varrho \cdot (\varepsilon - 1)}} \left(1 + \frac{M}{m}\right)^{1/2} \qquad (3.1.5)$$

wo ϱ die Dichte in g cm^{-3}, ε die Dielektrizitätskonstante ist. $A(\lambda)$ ist eine Funktion von

$$\lambda^2 = \frac{8 \pi p \, D_{12}^4}{(\varepsilon - 1) \, e^2} \qquad (3.1.6)$$

wo p der Gasdruck in dyn cm^{-2}, D_{12} die Summe von Molekül- und Ionenradius, e die Elementarladung ist. $A(\lambda)$ liegt tabelliert vor /1.10/.

Die Übereinstimmung von experimentellen Daten mit Werten aus Gleichung (3.1.5) war schon sehr viel besser, obwohl die theoretischen Werte immer noch über den experimentellen lagen.

CHAPMAN und ENSKOG (s./3.1./), KIHARA /3.2/, WANNIER /3.3/ sowie MASON und SCHAMP /3.4/ gingen von der Boltzmannschen Stoßgleichung aus und berechneten aus ihr auf verschiedenen Wegen Transportgrößen wie Diffusion und Beweglichkeit /1.1/.

Außer diesen klassischen Beschreibungen der Ion-Molekül-Wechselwirkungen sind auch quantenmechanische Resonanzwechselwirkungen in Form der Ladungsübertragung theoretisch einbezogen worden /1.1/.

Die Gültigkeit dieser Theorien ist auf geringe Ionenkonzentrationen und auf Gasdichten beschränkt, bei denen kollektive Effekte vernachläs-

sigt werden können. Bei höheren Gasdrucken oder bei Anwesenheit von Verunreinigungen kann es zur Ausbildung von Cluster-Ionen kommen (s.z.B. /1.1, 1.2/). Die theoretische Behandlung ihrer Transporteigenschaften ist noch in einem rudimentären Stadium. Zum Teil ist dieser Zustand durch die geringe Zahl entsprechender experimenteller Daten bedingt.

In den folgenden Abschnitten sollen nun die modernen theoretischen Vorstellungen über die Ionenbeweglichkeit, soweit sie für diese experimentelle Arbeit von Belang sind, vorgestellt werden.

3.1.2 "Free-Flight"-Theorie von WANNIER (nach /1.1/)

Ein Ion der Masse m, das unter der Wirkung eines äußeren elektrischen Feldes E durch ein Gasvolumen wandert, unterliegt zahlreichen Zusammenstößen mit neutralen Molekülen der Masse M. Es sei die Zeit zwischen zwei Stößen τ, und es sei angenommen, daß das Ion bei jedem Stoß nur einen Bruchteil seines Impulses verändert. Dann folgt für seine Driftgeschwindigkeit v_d

$$v_d \sim \left(\frac{eE}{m}\right) \tau \qquad (3.1.7)$$

Unter Berücksichtigung von Impuls- und Energieerhaltung und nach Mittelung über alle Stöße erhält WANNIER:

$$v_d = C\left(1 + \frac{m}{M}\right) \left(\frac{eE}{m}\right) \tau \qquad (3.1.8)$$

C ist eine Konstante von der Größenordnung 1, die vom Massenverhältnis $\frac{m}{M}$ sowie vom Wechselwirkungspotential zwischen Ion und Molekül abhängt.

τ ist mit dem Wirkungsquerschnitt für Stöße Q und der mittleren Relativgeschwindigkeit $\bar{v}_r$ von Ionen und Molekülen wie folgt verknüpft:

$$\frac{1}{\tau} = \bar{v}_r \, N \, Q \qquad (3.1.9)$$

(N: Dichte der neutralen Teilchen). Für $\bar{v}_r$ gilt

$$\bar{v}_r = (\overline{v^2} + \overline{V^2})^{1/2} \qquad (3.1.10)$$

wo $\overline{v^2}$ der Mittelwert des Geschwindigkeitsquadrates der Ionen und $\overline{V^2}$ der der Moleküle ist.

Kombination von Gleichungen (3.1.8), (3.1.9) und (3.1.10) ergibt:

$$v_d = C \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \frac{eE}{(\overline{v^2} + \overline{V^2})^{1/2} N \cdot Q} \qquad (3.1.11)$$

$\overline{v^2}$ enthält eine thermische und eine Feldkomponente. Unter der Annahme kleiner äußerer Felder kann man letztere vernachlässigen und erhält:

$$\overline{v^2} + \overline{V^2} = 3 \, kT \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \qquad (3.1.12)$$

Gleichung (3.1.11) und Gleichung (3.1.12) ergeben

$$v_d = \frac{C}{\sqrt{3}} \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^{1/2} \frac{e}{\sqrt{kT}} \cdot \left(\frac{E}{N} \right) \cdot \frac{1}{Q} \qquad (3.1.13)$$

Im Falle hoher äußerer Felder wird die thermische Komponente in $\overline{v^2}$ gegenüber der Driftkomponente vernachlässigbar. Unter Berücksichtigung

von Impuls- und Energieerhaltung erhält WANNIER nach Mittelung über alle Stöße:

$$m\overline{v^2} = m\, v_d^2 + M\, v_d^2 \qquad (3.1.14)$$

Die Gesamtenergie des Ions teilt sich auf in einen Anteil, der als Driftbewegung sichtbar ist und in einen Anteil, der der ungerichteten Bewegung des Ions entspricht. Das bedeutet, daß sich bei der Bewegung leichter Ionen in einem Gas aus schweren Molekülen ($m << M$) die aus dem Feld aufgenommene Energie bevorzugt in der ungerichteten Bewegung wiederfindet, weil die schweren Moleküle die leichten Ionen sehr wirksam streuen, ohne Rückstoßenergie zu absorbieren. Schwere Ionen in einem Trägergas aus leichten Molekülen ($M << m$) haben den größeren Teil der aus dem Feld aufgenommenen Energie in der Driftbewegung, da die leichten Moleküle die schweren Ionen weder in starkem Maße ablenken noch ihre Energie absorbieren können. Für Mutterionen in ihrem eigenen Gas ($M = m$) sind gerichtete und ungerichtete Anteile genau gleich. Durch Einsetzen von Gleichung (3.1.14) in Gleichung (3.1.11) ergibt sich unter Beachtung von $\overline{V^2} << v_d^2$ bei hohen Feldern

$$v_d = \sqrt{C}\,\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M}\right)^{1/4} \left(\frac{e}{M^{1/2} Q}\right)^{1/2} \left(\frac{E}{N}\right)^{1/2} \qquad (3.1.15)$$

Mit $m = M$ ergibt sich für $C = 0.93$ /1.1/, wenn die Ionen und Moleküle durch harte Kugeln approximiert werden.

Der Vergleich der Formeln (3.1.13) und (3.1.15) zeigt, daß bei konstantem Wirkungsquerschnitt Q für kleine E/N-Werte die Driftgeschwindigkeit v_d proportional zu E/N ist, während für hohe E/N-Werte eine Wurzelabhängigkeit erwartet wird, d.h.

geringe Feldstärke	hohe Feldstärke
$v_d \sim \frac{E}{NQ}$	$v_d \sim \left(\frac{E}{NQ}\right)^{1/2}$
oder	oder
$K = \frac{v_d}{E} \sim \frac{1}{NQ}$	$K \sim \left(\frac{1}{NQE}\right)^{1/2}$

Im allgemeinen wird der Stoßquerschnitt Q eine Funktion der Relativgeschwindigkeit von Ion und Molekül sein. Die Behandlung des Problems im Rahmen der klassischen Mechanik liefert

$$Q(E_k) = 2\pi \int_0^\infty (1-\cos\theta)\, b\, db \qquad (3.1.16)$$

wo b den Stoßparameter und θ den Streuwinkel im Schwerpunktsystem bedeuten. θ ist gegeben durch

$$\theta(b, E_k) = \pi - 2b \int_{r_a}^\infty \left[1 - \frac{b^2}{r^2} - \frac{\varphi(r)}{E_k}\right]^{-1/2} \frac{dr}{r^2} \qquad (3.1.17)$$

mit r_a: engster Abstand zwischen Ion und Molekül,

$\varphi(r)$: Ion-Molekül-Wechselwirkungspotential,

$E_k = \frac{1}{2} \frac{mM}{m+M} v_r^2$: die relative kinetische Energie bei der Annäherung des Ions an das Molekül .

3.1.3 Die Theorien von KIHARA und MASON et al.

Eine grundlegend andere Behandlung der Ionenbeweglichkeit erfolgte in den 20er und 30er Jahren durch CHAPMAN und ENSKOG, die von der Boltzmannschen Stoßgleichung ausgingen. Alle Transportprozesse sind durch Abweichungen von der Maxwellschen Gleichgewichtsverteilung bedingt. Die Lösung der Boltzmann-Gleichung unter bestimmten Randbedingungen liefert die gestörte Verteilungsfunktion, aus der dann durch Integration die physikalisch interessanten Größen gewonnen werden können. Diese Betrachtungsweise ist später von KIHARA /3.2/ in einer Theorie der Ionenbeweglichkeit verarbeitet worden.

Ausgangspunkt ist die Annahme, daß die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung f der Ionen im elektrischen Feld aus der Verteilung $f^{(o)}$ ohne Feld durch

$$f = f^{(o)}(1 + \Phi) \qquad (3.1.18)$$

approximiert werden kann. Die Boltzmann-Gleichung erhält unter der Annahme, daß kein Temperatur- oder Konzentrationsgradient im betreffenden Volumen existiert, die Form

$$\frac{eE}{m}\ \frac{\partial f}{\partial w} = \iiint (f(\vec{c}')\ f_1(\vec{c}_1') - f(\vec{c})\ f_1(\vec{c}_1))\ gI(g,\vartheta)\sin\vartheta d\vartheta d\varphi d\vec{c}_1 \qquad (3.1.19)$$

w ist die Geschwindigkeitskomponente in Feldrichtung.
g ist die Relativgeschwindigkeit $g = |\vec{c}-\vec{c}_1| = |\vec{C}'-\vec{c}_1'|$;
$\vec{c}$ bzw. $\vec{c}_1$ ist die Geschwindigkeit von Ion bzw. Gasmolekül vor dem Stoß, $\vec{c}'$ bzw. $\vec{c}_1'$ die entsprechende Geschwindigkeit nach dem Stoß. f bzw. f_1 ist die Verteilungsfunktion der Ionen bzw. Moleküle. θ ist der Streuwinkel der relativen Bewegung; $I(g,\vartheta)$ gibt den differentiellen Wirkungsquerschnitt für Streuung in das Raumwinkelelement $\sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi$ für die Relativgeschwindigkeit $g = |\vec{c} - \vec{c}_1| = |\vec{c}' - \vec{c}_1'|$ an. f_1 wird als Maxwellverteilung

$$f_1 = N\left(\frac{M}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{Mc_1^2}{2kT}\right) \qquad (3.1.20)$$

angenommen. Im Falle verschwindender Feldstärke würde sich f ebenfalls auf eine Maxwellverteilung reduzieren.

KIHARA erhält

$$\frac{e}{m} E = N \overline{\langle Jw \rangle} \qquad (3.1.21)$$

J ist ein linearer Operator, der auf die Geschwindigkeitskomponente in Feldrichtung wirkt.

Die Mittelung wird folgendermaßen definiert:

$$\langle \bar{w} \rangle = \frac{1}{n} \int f \cdot w \cdot d\vec{c} \equiv v_d \qquad (3.1.22)$$

(n: Zahlendichte der Ionen).

Gleichung (3.1.21) wurde nun für verschiedene Spezialfälle gelöst: Für schwere Ionen in einem leichten Gas ergab sich

$$v_d = \frac{3}{16} \frac{m + M}{mM} \cdot \frac{eE}{N\Omega^{(1)}(1)} \qquad (3.1.23)$$

mit der Einschränkung

$$v_d^2 << \frac{kT}{M}$$

Die Ionenbeweglichkeit ist unabhängig von der Feldstärke und umgekehrt proportional zur Zahlendichte N der neutralen Gasmoleküle. $\Omega^{(1)}(1)$ ist der bezüglich der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung gewichtete Mittelwert des effektiven Wirkungsquerschnitts. Für die Geschwindigkeitsverteilung erhielt KIHARA:

$$f = n \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m}{2kT} (u^2 + v^2 + (w - v_d)^2\right) \qquad (3.1.24)$$

mit u, v und w als x-, y- und z-Komponente der Ionengeschwindigkeit.

f ist eine Maxwell-Verteilung um die Driftgeschwindigkeit.

Unter der Annahme des Maxwellschen Modells für die Geschwindigkeitsabhängigkeit des differentiellen Wirkungsquerschnitts, nämlich

$$I(g, \theta) \sim g^{-1}$$

erhielt KIHARA für beliebige Massen M und m

$$v_d = \frac{3}{16} \frac{m + M}{mM} \cdot \frac{eE}{N\Omega^{(1)}(1)} \qquad (3.1.25)$$

Die Beweglichkeit v_d/E ist unabhängig von Feldstärke und Temperatur und umgekehrt proportional zu N. Die Geschwindigkeitsverteilung ist asymmetrisch bezüglich der y-Achse und weist eine größere Zahl von Ionen mit w in Feldrichtung als entgegen der Feldrichtung auf (Abb.3.1).

Der allgemeine Fall der Ionenbewegung lieferte für die Beweglichkeit eine Potenzreihe in E^2 mit Entwicklungskoeffizienten, die komplizierte Funktionen der Ionen- und Molekülmasse, der Temperatur sowie des Wechselwirkungspotentials zwischen Ion und Molekül sind.

Berechnungen der Beweglichkeit nach dieser Methode erfordern somit stets die genaue Kenntnis des Ion-Molekül-Wechselwirkungspotentials.

Die Methode von KIHARA wurde in den folgenden Jahren von MASON und SCHAMP /3.4/sowie VIEHLAND und MASON /3.5/ verfeinert, und es wurden die Stoßintegrale Ω für verschiedene Wechselwirkungspotentiale berechnet (s./1.1/ und /3.6/). Als allgemeine Form des WW-Potentials nahmen sie an (s.Abb.3.2):

$$\varphi(r) = \frac{\epsilon}{2}\left[(1+\gamma)\left(\frac{r_m}{r}\right)^{12} - 4\gamma\left(\frac{r_m}{r}\right)^{6} - 3(1-\gamma)\left(\frac{r_m}{r}\right)^{4}\right] \qquad (3.1.26)$$

Mit r: Abstand Ion - Molekül

ϵ: Tiefe des Potentialminimums

r_m: Abstand, bei dem $\varphi(r_m)$ minimal ist

γ : Parameter, Maß für die Stärke der Dispersion und der ladungsinduzierten Quadrupol-Wechselwirkung.

Bei $\gamma = 0$ überwiegt die ladungsinduzierte Dipol-Wechselwirkung, für $\gamma = 1$ geht (3.1.26) in ein Lennard-Jones-Potential über.

In Gleichung (3.1.26) wird ϵ über den unveränderlichen Dipolterm als Funktion von γ festgelegt:

$$\frac{3\epsilon}{2}(1-\gamma)\left(\frac{r_m}{r}\right)^4 \equiv \frac{e^2\alpha}{2r^4} \quad \text{bzw.} \quad \epsilon = \frac{e^2\alpha}{3(1-\gamma)\, r_m^4} \qquad (3.1.26a)$$

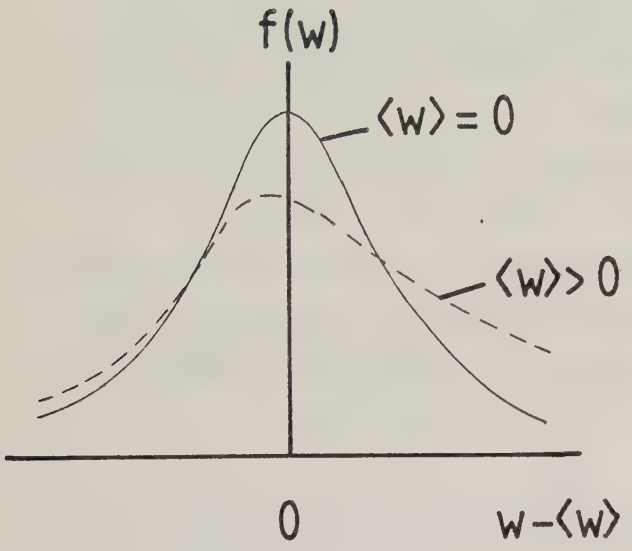


Abb. 3.1
Asymmetrie der Geschwindigkeitsverteilung von Ionen mit einer positiven Driftgeschwindigkeit; nach /3.2/

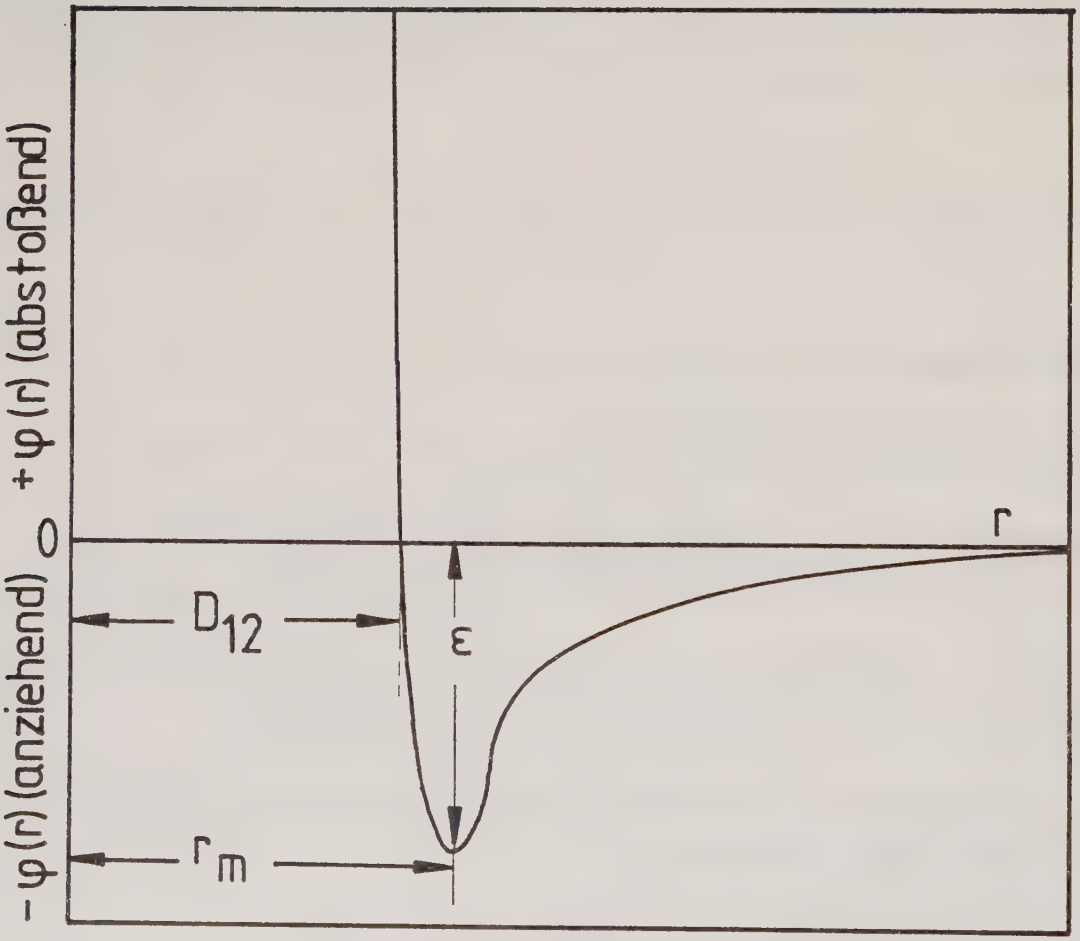


Abb. 3.2 Gestalt eines Wechselwirkungspotentials nach Gl. (3.1.26); Parameter s. Text

Die Lage des Minimums r_m läßt sich stets aus den Radien von Molekül und Ion unter der Annahme bestimmen, daß $\varphi(D_{12}) = 0$ (D_{12} Summe von Ion- und Molekülradius). Für $\gamma = 1$ liefert das

$$r_m = 2^{1/6} \cdot D_{12} = 1.122 \cdot D_{12} \qquad (3.1.26b)$$

Eine analoge Überlegung liefert für $\gamma = 0$

$$r_m = 3^{1/8} \cdot D_{12} = 1.147 \cdot D_{12} \qquad (3.1.26c)$$

r_m ist also von γ praktisch unabhängig.

Das in Gleichung (3.1.23) bzw. (3.1.25) auftretende Stoßintegral $\Omega^{(1)}(1)$ wird aus dem Potential $\varphi(r)$ wie folgt erhalten:

$$\Omega^{(1)}(1) = \left(\frac{kT}{2\pi\mu}\right)^{1/2} \int_0^\infty \exp(-g'^2)\, g'^5\, Q\, d\, g' \qquad (3.1.27)$$

mit

$$\mu = \frac{mM}{m+M}$$

und

$$g'^2 = \frac{1}{2}\,\mu\,\frac{g^2}{kT}$$

g: Relativgeschwindigkeit von Ion und Molekül (s.auch Gleichung (3.1.19)).

Q ist ein geschwindigkeitsabhängiger Wirkungsquerschnitt

$$Q(v) = 2\pi \int_0^\infty (1 - \cos\theta) b\, d\, b \qquad (3.1.28)$$

mit

$$\theta(g,b) = \pi - 2b \int_{r_c}^\infty \left[1 - \frac{b^2}{r^2} - \frac{2\varphi(r)}{\mu g^2}\right]^{-1/2} \frac{dr}{r^2} \qquad (3.1.29)$$

wo r_c durch

$$1 - \frac{b^2}{r_c^2} - \frac{2\varphi(r_c)}{\mu g^2} = 0 \qquad (3.1.30)$$

definiert ist.

Die Beweglichkeit wird durch $\varphi(r)$ nur über den Ablenkungswinkel θ bestimmt.

Die in der Literatur tabellierten Stoßintegrale $\Omega^{(1,1)*}$ (z.B. in /1.1 , 3.4 , 3.6/) sind definiert durch $\Omega^{(1)}(1)/\Omega_k$, wobei Ω_k das Stoßintegral ist,das sich im Falle harter Kugeln mit dem Durchmesser r_m ergibt. Bei Verwendung dieser Größen erhält man

$$v_d = \frac{3e}{16N}\left(\frac{2 \cdot (m + M)}{\pi kT \cdot mM}\right)^{1/2} \frac{E}{r_m^2\, \Omega^{(1,1)*}(T)} \qquad (3.1.31)$$

Diese Gleichung stimmt mit der Herleitung nach WANNIER überein, wenn C = 0.814 in Gleichung (3.1.13) gesetzt wird und Q über eine Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung gemittelt wird.

Die Annahme, daß die Ionenverteilung näherungsweise durch eine nur leicht gestörte Maxwellverteilung gemäß Gleichung (3.1.17) beschrieben werden kann, verliert für den Fall hoher elektrischer Felder ihre Gültigkeit. Daher ist auch Gleichung (3.1.31) nur im Bereich geringer Feldstärken gültig. VIEHLAND und MASON /3.5/ entwickelten jedoch eine Theorie, die andere Verteilungen zuläßt und auch die Zustände beschreibt, bei denen sich die Ionen nicht mehr im thermischen Gleichgewicht mit dem Trägergas befinden. VIEHLAND und MASON erhielten für v_d:

$$v_d = \frac{3e}{16N}\left(\frac{2 \cdot (m + M)}{\pi\, kT_{eff} \cdot mM}\right)^{1/2} \frac{(1 + \alpha) \cdot E}{r_m^2\, \Omega^{(1,1)*}(T_{eff})} \qquad (3.1.32)$$

Dieser Ausdruck ist bis auf die Effektivtemperatur T_{eff}, die durch

$$\frac{3}{2} kT_{eff} = \frac{3}{2} kT + \frac{1}{2} M v_d^2 (1 + ß) \qquad (3.1.33)$$

(α, ß << 1; Korrekturterme).

definiert ist, identisch mit Gleichung (3.1.31). Im Falle kleiner Feldstärken, d.h. kleiner Driftgeschwindigkeiten, geht Gleichung (3.1.32) in Gleichung (3.1.31) über ($T_{eff} = T$). Die Effektivtemperatur ist dabei ein Maß für die Energie der Ionen. Gleichung (3.1.32) ist ohne Beschränkung des Massenverhältnisses m/M oder der Feldstärke gültig.

3.1.4 Cluster-Bildung

Ein Ion in einem Gas induziert in benachbarten Molekülen Dipole. Die daraus resultierende Anziehungskraft zwischen Ion und Molekül hängt vom Abstand gemäß

$$F_p = \frac{2e^2\alpha}{r^5} \qquad (3.1.34)$$

ab. Für das Potential von F_p folgt:

$$U = - \frac{e^2\alpha}{2 r^4} \qquad (3.1.34a)$$

(α: Polarisierbarkeit).

Aufgrund dieser Kraft vermag ein Ion neutrale Moleküle nicht nur anzuziehen, sondern auch mehr oder weniger fest an sich zu binden. Ein Kriterium für die Stabilität solcher Cluster läßt sich aus der Überlegung ableiten, daß die Bindungsenergie Ion - Molekül größer als die thermische Energie sein muß

$$\frac{e^2\alpha}{2D_{12}^4} > \frac{3}{2} kT \qquad (3.1.35)$$

(D_{12}: Summe von Ionen- und Molekülradius ; die Driftgeschwindigkeit

der Ionen wird als klein gegen die thermische Geschwindigkeit angenommen). Die Wahrscheinlichkeit der Cluster-Bildung hängt also wesentlich von der Polarisierbarkeit der Moleküle sowie der Temperatur ab. Eine Erhöhung der Temperatur hat - ebenso wie eine Erhöhung der Feldstärke und damit der Effektivtemperatur (vgl. Gleichung (3.1.33)) - eine geringere Wahrscheinlichkeit für Cluster-Bildung zur Folge. Gleichung (3.1.34) ist natürlich nur eine erste Näherung. Die aus Gleichung (3.1.34a) gebildete potentielle Energie gilt streng nur für punktladungsinduzierte Dipolmomente in großer Entfernung. Abweichungen hiervon sind bei einem Abstand D_{12} und großen Ionen mit Sicherheit zu erwarten.

Ist die Bindungsenergie eines Clusters klein, d.h. geht Gleichung (3.1.35) über in

$$\frac{e^2 \alpha}{2 D_{12}^4} \approx \frac{3}{2} kT \qquad (3.1.36)$$

kann man von der Vorstellung labiler Cluster ausgehen. Die Möglichkeit der Anlagerung und Ablösung der Liganden ist bei jedem Stoß gegeben. Die Grenzen zwischen Gleichung (3.1.35) und Gleichung (3.1.36) sind fließend. Je nach Temperatur kann ein stabiles Cluster labil werden und umgekehrt.

Die Existenz von Clustern ist in zahlreichen Experimenten bestätigt worden, besonders bei Ionen im eigenen Gas. VON DER HEIDE /1.6/ beobachtete bei hohen Drucken (~ 25 bar) in Helium He_{33}^+, in Neon Ne_{13}^+ und Ne_{33}^+ sowie in Argon neben Ar_2^+ auch Ar_{13}^+ und Ar_{33}^+. In /1.5/ wird von der druck- und temperaturabhängigen Gleichgewichtsreaktion $Xe_2^+ + 2Xe \rightleftharpoons Xe_3^+ + Xe$ berichtet. Ähnliche Reaktionen finden auch in Sauerstoff statt /1.3/. Auch andere Autoren stellten Cluster z.B. in Helium und Wasserstoff/3.7/ sowie in Stickstoff /3.8/ fest.

Neben der Vorstellung einer labilen Anlagerung neutraler Moleküle an Ionen ist auch folgende, von CONDON (zitiert in /1.2/) entwickelte Idee denkbar (statistischer Cluster-Prozeß): Die Ionen verändern aufgrund ihres anziehenden Kraftfeldes nach Gleichung (3.1.34) die Dichte der neutralen Teilchen in ihrer Umgebung. Die Verteilung von Teilchen in einem Kraftfeld mit dem Potential U wird durch das Boltzmann-Gesetz gegeben:

$$N = N_o \exp(-\frac{U}{kT}) \qquad (3.1.37)$$

(N_o: Verteilung für U = 0).

U ist hier ein Potential, das durch Gleichung (3.1.34a) mit $r = D_{12}$ gegeben ist. Für die Beweglichkeit gilt:

$$K \sim \frac{1}{Q \cdot N} \qquad (3.1.38)$$

Gleichung (3.1.37) in Gleichung (3.1.38) eingesetzt liefert:

$$K = \frac{\text{konst}}{Q \cdot N_o \exp(-\frac{U}{kT})} \qquad (3.1.39a)$$

bzw.

$$\ln K = -\frac{U}{kT} + \text{konst.} \qquad (3.1.39b)$$

Wird K als Funktion der Temperatur gemessen, so muß - bei Gültigkeit dieses Ansatzes - ln K als Funktion von 1/kT eine Gerade mit der Steigung U ergeben.

BLOOM und MARGENAU /3.9/ behandelten die Cluster-Bildung mit Hilfe der kinetischen Gastheorie. Das zugrundeliegende Bild ist dabei - wie im Ansatz von CONDON - die Anhäufung von Molekülen im Kraftfeld des Ions. Das Potential V wird als Summe einer induzierten Dipol-Wechselwirkung(Gleichung (3.1.34a)) und eines abstoßenden Terms angenommen. Als Kriterium für eine mögliche Anlagerung gilt:

$$V(r) + \frac{M}{2} v_{th}^2 \leq 0 \qquad (3.1.40)$$

(v_{th}: Geschwindigkeit der Moleküle, M: Molekülmasse).

Die Zahl N_B der Moleküle, die diese Bedingung erfüllen, wurde unter Berücksichtigung der Geschwindigkeitsverteilung berechnet:

$$N_B = 16\, N\, \beta^3 \sqrt{\pi} \int_{r_o}^{\infty} dr\, r^2 e^{-\frac{V(r)}{kT}} \int_{o}^{v_m} dv\, v^2\, e^{-\beta^2 v^2} \qquad (3.1.41)$$

mit $\beta = \sqrt{\frac{M}{kT}}$, N: der Zahlendichte der Moleküle.

v_m ist die Geschwindigkeit, bei der die kinetische Energie gleich der potentiellen Energie ist:

$$v_m = \sqrt{\frac{2V(r)}{M}} \qquad (3.1.42)$$

r_o ist definiert durch

$$V(r_o) = 0 \qquad (3.1.43)$$

N_B hängt empfindlich vom abstoßenden Bereich des Potentials ab. Bei Annahme eines anziehenden r^{-4} -Anteils ergaben die Berechnungen von BLOOM und MARGENAU Abweichungen um Größenordnungen für N_B, wenn statt eines abstoßenden Potentials der Form $V(r) = \infty$ für $r < r_o$ ein abstoßender Term angenommen wurde, der proportional zu r^{-12} ist.

Die Tatsache, daß N_B im allgemeinen keine ganze Zahl ist, läßt sich als Bildung labiler Cluster deuten: N_B gibt lediglich die Zahl der im Mittel angelagerten Moleküle wieder.

Der Einfluß labiler Cluster auf die Beweglichkeit läßt sich auch folgendermaßen behandeln: Unter der Annahme, daß das Ion die Driftstrecke teilweise als Ion und teilweise als Cluster durchquert, daß also ein Prozeß

$$A^{\pm} + nA \rightleftharpoons A^{\pm}(A)_n \qquad (3.1.44)$$

während der Driftzeit t_d abläuft, ergibt sich die beobachtete Beweglichkeit K_b zu

$$K_b = K_{ion} \frac{\tau_{ion}}{\tau_{ion} + \tau_{cl}} + K_{cl} \frac{\tau_{cl}}{\tau_{ion} + \tau_{cl}} \qquad (3.1.45)$$

(τ_{ion}, τ_{cl}: Zeiten, die das Ion als freies Ion bzw. als Cluster während der Driftzeit verbringt). Wegen Gleichung (2.2.7) folgt für die beobachtete Driftzeit t_b

$$\frac{1}{t_b} = \frac{1}{t_{ion}} \left(\frac{\tau_{ion}}{\tau_{ion} + \tau_{cl}} \right) + \frac{1}{t_{cl}} \left(\frac{\tau_{cl}}{\tau_{cl} + \tau_{ion}} \right) \qquad (3.1.46)$$

(t_{ion}, t_{cl}: Driftzeiten für den Fall, daß der Transport ausschließlich als Ion bzw. als Cluster erfolgt).

Für den Fall unbeweglicher Cluster ($t_{cl} = \infty$) folgt aus Gleichung (3.1.46):

$$t_b = t_{ion} \left(1 + \frac{\tau_{cl}}{\tau_{ion}}\right) = t_{ion} \left(1 + \nu \tau_{cl}\right) \qquad (3.1.47)$$

Dieser Fall ist physikalisch realisiert für Elektronen (mit einer etwa 1000fach größeren Beweglichkeit als die der Ionen), die vorübergehend von elektronegativen Molekülen eingefangen werden und so erheblich langsamere Ionen bilden. Man erkennt in der rechten Seite der Gleichung (3.1.47) in τ_{cl} die Lebensdauer der Cluster und in ν die Frequenz der Stöße, die zur Cluster-Bildung führen.

Bewegt sich das Cluster mit $\mu_{cl} < \mu_{ion}$, folgt aus Gleichung (3.1.46) mit $x = t_{ion}/t_{cl}$ nach einer Umformung:

$$t_b = t_{ion} \left(\frac{1 + \frac{\tau_{cl}}{\tau_{ion}}}{1 + x \frac{\tau_{cl}}{\tau_{ion}}} \right) \qquad (3.1.48)$$

Mit Gleichung (3.1.47) und der Annahme $\nu = \nu_1 \cdot p$ erhält man

$$t_b = t_{ion} \left(\frac{1 + \nu_1 \tau_{cl} p}{1 + x \nu_1 \tau_{cl} p} \right) = t_{ion} \cdot Y \qquad (3.1.49)$$

Ohne Cluster-Bildung gilt für die Beweglichkeit von Ionen in Gasen umgekehrte Proportionalität zum Gasdruck (bzw. der Gasdichte, wenn diese nicht proportional zum Druck ist), d.h. $t_{ion} \sim p$. Gemäß Gleichung (3.1.49) führt Cluster-Bildung zu einem Anwachsen der Driftzeit durch den druckabhängigen Faktor Y.

Durch Beimischung von Gasen, deren Moleküle ein permanentes Dipolmoment besitzen (H_2O, C_2H_5OH u.a.) läßt sich die Cluster-Bildung erheblich beschleunigen, da das Wechselwirkungspotential zwischen einer Ladung Q und einem permanenten Dipol eine größere Reichweite besitzt ($V \sim r^{-2}$) als das Potential zwischen einer Ladung und dem von ihr induzierten Dipol ($V \sim r^{-4}$).

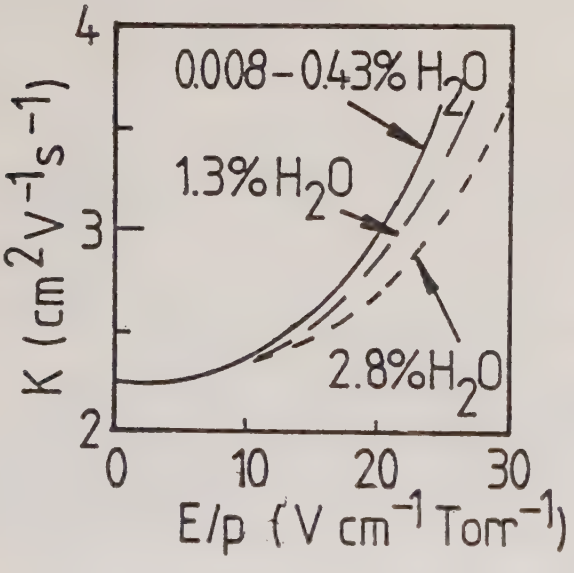


Abb.3.3
Beweglichkeit K von Li^+-Ionen in Argon; unterschiedliche Konzentrationen von Wasserdampfbeimengungen (nach /1.1/).

Abb.3.3 zeigt die Beweglichkeit von Li^+-Ionen in Argon mit geringen Beimischungen von Wasserdampf. Mit wachsendem E/p (also auch wachsender Ionenenergie) nimmt die Beweglichkeit zu. Offensichtlich werden Cluster, die bei niedrigeren Energien stabil sind, durch die energiereicheren Stöße in höheren E/p-Bereichen aufgebrochen.

3.2 Theorie der Ionenrekombination (Ion-Ion-Rekombination)

Die bei der Erzeugung eines Ionenpaares aufgewandte Energie wird beim Rekombinationsprozeß wieder frei. Diese Überschußenergie ist im Falle atomarer Ionen die Differenz zwischen dem Ionisationspotential des positiven Ions und der Elektronenaffinität des negativen Ions. Die Energie kann durch drei mögliche Prozesse abgegeben werden:

$$\text{(a)} \qquad X^+ + Y^- \longrightarrow XY + h\nu \qquad (3.2.1)$$

$$\text{(b)} \qquad X^+ + Y^- \longrightarrow X^* + Y^* + \Delta E \qquad (3.2.2)$$

$$\text{(c)} \qquad X^- + Y^+ + Z \longrightarrow XY + Z \qquad (3.2.3)$$

Prozeß (a) ist der zur Photodissoziation inverse Prozeß. Er ist gegenüber Prozeß (b) und (c) vernachlässigbar /3.10/. In Prozeß (b) wird die Rekombinationsenergie auf die verschiedenen internen Anregungsmoden der neutralen atomaren oder molekularen Spezies verteilt (elektronische Anregung, Anregung von Rotations- oder Schwingungszuständen, Dissoziation). Eine Restenergie ΔE, deren Größe sich aus dem Energieerhaltungssatz und der Anregungswahrscheinlichkeit für die genannten Niveaus ergibt, wird an die Rekombinationspartner in Form von Bewegungsenergie übertragen. Dieser Prozeß ist im Druckbereich $p \lesssim 1$ Torr zu beobachten. Bei höheren Drucken wird dieser Prozeß durch die Dreikörperrekombination (c) überschattet. Hier wird die Rekombinationsenergie an neutrale dritte Körper übertragen. Dieser Mechanismus bestimmt die Rekombination im Druckbereich oberhalb einiger Torr. Da im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Ionenrekombination in einem Druckbereich von einigen mbar bis zu einigen bar untersucht wurde, soll im folgenden die Dreikörperrekombination näher ausgeführt werden. Die Gleichungen werden im absoluten CGS-System geschrieben.

3.2.1 THOMSON-Theorie

Nach THOMSON /3.11/ nehmen positive und negative Ionen an der thermischen Bewegung der Gasmoleküle teil. Gerät ein Ion in das Coulombfeld eines Ions entgegengesetzter Ladung, gewinnt das Ionenpaar durch die gegenseitige Anziehung Bewegungsenergie. Gelingt es nun einem der beiden Ionen im gegenseitigen Abstand $r \leq r_c$, diese Energie an ein neutrales Molekül abzugeben, so findet Rekombination statt. Dabei ist r_c der Abstand bei dem die zur vollständigen Trennung beider Ionen aufzuwendende Arbeit $W = \int_{r_c}^{\infty} \frac{e^2}{r}$ gleich der thermischen Energie ist:

$$r_c = \frac{2}{3} \frac{e^2}{kT} \qquad (3.2.4)$$

(k: Boltzmann-Konstante, e: Elementarladung, T: Gastemperatur).

Positive und negative Ionen sind daher nach THOMSON mit Kugeln des Radius r_c umgeben. Unter der Annahme, daß alle Bewegungsrichtungen der Ionen gleich wahrscheinlich sind, ergibt sich die Zahl der positiven Ionen, die eine Kugel mit dem Radius r_c um ein negatives Ion pro Zeiteinheit treffen, zu:

$$\pi r_c^2 n_+ \bar{v}_o$$

bzw. für negative Ionen:

$$\pi r_c^2 n_n \bar{v}_o$$

($n_{+,n}$: Zahlendichte der positiven bzw. negativen Ionen; $\bar{v}_o$: $\sqrt{(\bar{v}_+)^2+(\bar{v}_n)^2}$. wo $\bar{v}_{+,n} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_{+,n}}}$ die mittlere thermische Geschwindigkeit der Ionen ist; $m_{+,n}$: Masse des positiven bzw. negativen Ions).

Wenn $w_{+,n}$ die Wahrscheinlichkeit ist, daß eines der beiden Ionen im gegenseitigen Abstand $r \leq r_c$ mit einem neutralen Molekül zusammenstößt,

ergibt sich die Zahl der Rekombinationsereignisse R pro cm^3 und Sekunde zu

$$R = \pi r_c^2 \, n_+ \, n_n \, \bar{v}_o (w_+ + w_n) \tag{3.2.5}$$

Der Rekombinationskoeffizient k_r ist definiert als

$$k_r = \frac{R}{n_+ \cdot n_n} \tag{3.2.6}$$

so daß gilt

$$k_{rTH} = \pi r_c^2 \, \bar{v}_o (w_+ + w_n) \tag{3.2.7}$$

Die Wahrscheinlichkeiten $w_{+,n}$ sind abhängig von der freien Weglänge $\lambda_{+,n}$ der Ionen und dem kritischen Radius r_c:

$$w_{+,n} = 1 - \frac{\lambda_{+,n}}{2r_c} \{1 - \exp(-2rc/\lambda_{+,n})\} \tag{3.2.8}$$

Für den Fall, daß positive und negative Ionen gleiche Massen und freie Weglängen haben, reduziert sich Gleichung (3.2.7) zu

$$k_{rTH} = 2\pi r_c^2 \, \bar{v}_o w \tag{3.2.9}$$

$(w = w_+ = w_n)$.

Diese Theorie enthält zwei Ungenauigkeiten, die von LOEB /1.2/ eliminiert wurden. In Gleichung (3.2.7) wird die Wahrscheinlichkeit, daß beide Ionen im gegenseitigen Anziehungsbereich Stöße erleiden können, die zur Rekombination führen, doppelt berücksichtigt. Die Herleitung von Gleichung (3.2.8) enthält außerdem einen geometrischen Fehler bei der Ableitung der Stoßwahrscheinlichkeit. THOMSON berücksichtigte

nicht, daß die Wahrscheinlichkeit durch die Projektion der Kugeloberflächenzonen auf den Kugelquerschnitt πr_c^2 gegeben ist.

LOEB /1.2/ gibt für den Fall gleicher Ionenmassen entsprechend Gleichung (3.2.9) für k_{rTH} folgenden Wert an:

$$k_{rTH} = \pi r_c^2 \bar{v}_o (2w - w^2) \qquad (3.2.10)$$

mit

$$w = 1 - \frac{\lambda_i^2}{2r_c^2} \{1 - (2\frac{r_c}{\lambda} + 1)\exp(-\frac{2r_c}{\lambda})\} \qquad (3.2.11)$$

Für $\lambda >> r_c$ (niedrige Drucke << 1 bar) sind w und k_{rTH} näherungsweise eine lineare Funktion des Druckes. Für $\lambda \gtrsim r_c$ ($p \gtrsim 1$ bar) geht w gegen 1, und k_{rTH} erreicht einen Sättigungswert. Bis zu etwa Atmosphärendruck wurde dieser theoretisch zu erwartende Verlauf experimentell bestätigt (s. Abb.3.4). Im Bereich hoher Drucke ($p >> 1$ bar) versagt die Theorie. Im Gegensatz zur berechneten Konstanz von

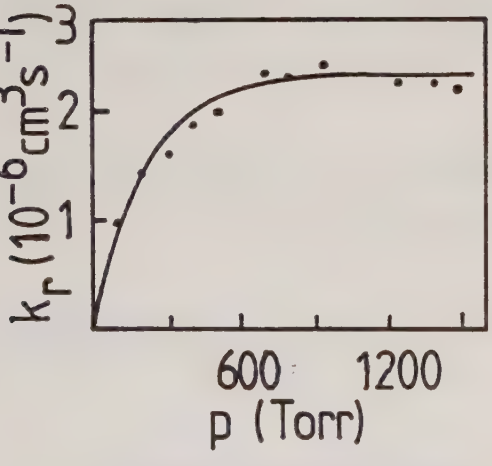


Abb.3.4
Volumenrekombinationskoeffizient k_{rTH} in Luft nach THOMSON (—) im Vergleich zu gemessenen Werten (nach /3.12/)

k_{rTH} in diesem Bereich sinken die experimentell gefundenen Werte mit zunehmendem Druck mit p^{-m} ($m \geq 1$) ab. Ein Grund hierfür kann darin gesehen werden, daß bei hohen Drucken ein anderer Mechanismus wirksam wird. Wegen der hohen Stoßfrequenzen und der geringen freien Weglängen geben die Ionen ihre Energie bei der gegenseitigen Annäherung kontinuierlich an dritte Moleküle ab. Die Möglichkeit für Rekombination hängt nun nicht mehr von der Wahrscheinlichkeit ab, Überschußenergie innerhalb von r_c abzugeben, sondern immer mehr davon,

wie schnell sich die Ionen einander noch nähern können. Zum bestimmenden Kriterium wird damit die Beweglichkeit der Ionen. Eine entsprechende Theorie wurde von LANGEVIN formuliert.

3.2.2 LANGEVIN-Theorie

Für höhere Drucke ($p > 2$ bar) ging LANGEVIN von der Annahme aus, daß die Ionen in einem dichten Medium mit konstanter Beweglichkeit wandern. Unter der Annahme, daß die Ionen unter dem Einfluß ihres Coulomb-Feldes mit der relativen Geschwindigkeit $(K_+ + K_n)\frac{e}{r^2}$ (r: gegenseitiger Abstand, K_+ und K_n: die Beweglichkeit der positiven bzw. negativen Ionen) aufeinander zu driften und jeder Annäherungsprozeß mit der Rekombination endet, fand LANGEVIN für k_{rL} (s.z.B. /1.2 , 3.13/):

$$k_{rL} = 4\pi e (K_+ + K_n) \qquad (3.2.12)$$

Im Bereich höherer Drucke oberhalb von ein bis zwei bar besteht gute Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen, jedoch versagt die Theorie im Bereich mittlerer und niedriger Drucke.

Eine den THOMSON- und LANGEVIN-Bereich umfassende Theorie ist 1959 von NATANSON vorgelegt worden.

3.3.3 NATANSON-Theorie

Im Gegensatz zu THOMSON ging NATANSON /3.14/ nicht von der Annahme aus, daß die mittlere Energie zweier entgegengesetzt geladener Ionen nach dem Zusammenstoß von einem Ion mit einem Molekül 3/2 kT ist. Dies ist nur bei einem zentralen Stoß der Fall, bei dem die gesamte Bewegungsenergie eines Ions (bis auf 3/2 kT) an ein Molekül übertragen wird. Im Mittel behält aber das stoßende Ion einen gewissen Restbetrag an Bewegungsenergie W, die es aus dem Coulomb-Feld gewonnen hat. Für die Möglichkeit der Rekombination ist nach

NATANSON außerdem nicht entscheidend, daß diese Energie kleiner sein muß als die Arbeit, die aufzuwenden ist, um beide Ionen vom Abstand r wieder zu trennen,

$$W \leq \int_r^\infty F(r)dr$$

sondern W muß sogar kleiner sein als die Arbeit, die ein Ion gegen das Kraftfeld leisten muß, um eine Strecke von der Größenordnung einer freien Weglänge ($\beta\lambda$) zurückzulegen:

$$W \leq \int_r^{r+\beta\lambda} F(r)\, dr$$

Im Abstand $r + \beta\lambda$ wird das Ion erneut gestreut und kann dann möglicherweise die Energie aus einem Stoß gewinnen, die für ein Entweichen aus dem gegenseitigen Anziehungsbereich notwendig ist.

Aus diesen beiden Betrachtungen ergibt sich für den Fall gleicher Ionenmassen ($m_+ = m_n$ sowie $\lambda = \lambda_+ = \lambda_-$) ein vom THOMSON-Radius (vgl. Gleichung 3.2.4) abweichender kritischer Radius r_c:

$$r_c = \frac{\lambda}{2}\left\{\left(1 + \frac{5e^2}{3kT\lambda}\right)^{1/2} - 1\right\} \qquad (3.2.13)$$

NATANSON berechnete den Rekombinationskoeffizienten für den Fall gleicher Massen von positiven und negativen Ionen zu:

$$k_{rN} = \frac{17}{5}\,\pi \bar{v}_o w \lambda^2 x^2 \exp\left(\frac{12x}{5}\right)\left\{1 + \frac{17\bar{v}_o\, kT\lambda^2}{20\, e^2 D}\, wx^2\left(\exp\left[\frac{12x}{5}\right] - 1\right)\right\}^{-1} \qquad (3.2.14)$$

mit

$$x = \frac{r_c}{\lambda} = \frac{1}{2}\left[\left(1 + \frac{5e^2}{3kT\lambda}\right)^{1/2} - 1\right] \qquad (3.2.15)$$

(D: Diffusionskoeffizient, w s. Gleichung (3.2.11); andere Symbole wie in Abschnitt 3.2.1).

Für den Grenzfall hoher Drucke ($\lambda << r_c$) geht Gleichung (3.2.14) über in Gleichung (3.2.12) (LANGEVIN-Theorie). Für niedrige Drucke ($r_c << \lambda$) erhält NATANSON

$$k_{rN} = \frac{17}{5} \pi r_c^2 w \bar{v}_o \qquad (3.2.16)$$

Dieser Wert ist gegenüber Gleichung (3.2.9) (THOMSON-Theorie, w aus Gleichung 3.2.11) lediglich um den Zahlenfaktor 1.3 größer.

Die mit Gleichung (3.2.14) errechneten Werte liefern gute Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen (s. Abb. 3.5).

Neben einer Erweiterung der Theorie von NATANSON für den Fall unterschiedlicher Ionenmassen lieferten BATES und FLANNERY /3.10/ genauere theoretische Ansätze im Bereich niedriger Drucke, die jedoch keine großen Differenzen zu den früheren Theorien aufweisen.

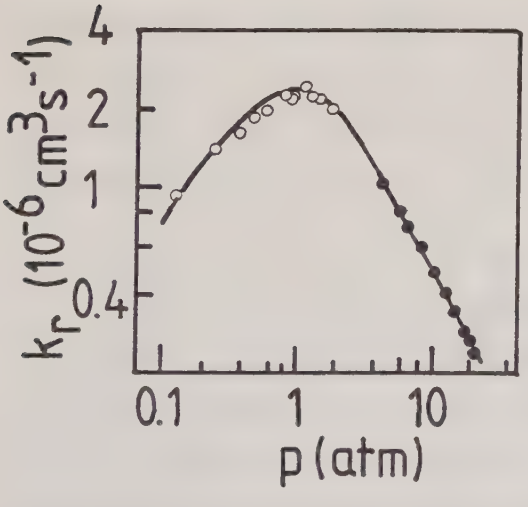


Abb.3.5
Rekombinationskoeffizient k_r in Luft mit Daten von SAYERS (o) und MÄCHLER (•), berechnet nach Gleichung (3.2.14)

3.3 Theoretische Grundlagen der Ionisation in Gasen

3.3.1 Theoretische Entwicklung von α/p als Funktion von E/p

Der erste Versuch einer Theorie, die den Ionisierungskoeffizienten als Funktion von E/p beschreibt, stammt von TOWNSEND (s.z.B./1.2/). Vor der Kenntnis des Atomaufbaus nach BOHR und vor den Versuchen von FRANCK und HERTZ ging TOWNSEND bereits um die Jahrhundertwende von der Existenz einer Ionisationsschwelle bei Molekülen aus. Die von ihm abgeleitete Gleichung lautete

$$\frac{\alpha}{p} = C\, e^{-\frac{CV_i}{E/p}} \qquad (3.3.1)$$

(V_i: Ionisationspotential, $C = \frac{1}{\lambda_e p}$ mit p dem Gasdruck und λ_e der mittleren freien Weglänge der Elektronen). Die Bestimmung des Ionisationspotentials V_i durch Messung von α/p und Vergleich mit Gleichung (3.3.1) lieferte jedoch zu hohe Werte. Die Ursache dafür liegt in ungenauen Annahmen begründet: TOWNSEND ging davon aus, daß die Elektronen nach jedem Stoß mit einem Molekül ihre gesamte Energie verlieren und nicht nur einen Bruchteil. Ferner führt nicht jeder Zusammenstoß eines energiereichen Elektrons mit einem Molekül zur Ionisation. Dies geschieht nur mit einer zur Energie der Elektronen proportionalen Wahrscheinlichkeit. Auch bewegen sich die Elektronen nicht parallel zum angelegten Feld, sondern beschreiben eine ungeordnete Bewegung mit einer Geschwindigkeitsverteilung, die stark von der Feldstärke abhängt. Eine 1936 von EMELEUS, LUNT und MEEK vorgelegte allgemeine Theorie (zitiert in /1.2/) geht von folgenden Annahmen aus: Wenn v/λ_e (v: Geschwindigkeit des Elektrons) die Zahl der Zusammenstöße pro Sekunde ist, die ein Elektron in einem Gas des Druckes p erleidet, $P(\varepsilon)$ die Wahrscheinlichkeit, daß dieser Zusammenstoß eines Elektrons der Energie ε mit einem Molekül zur Ionisation führt und $f(\varepsilon)$ die Energieverteilungsfunktion der Elektronen, dann ist die Ionisationsrate z (= Zahl der Ionisationsakte pro Sekunde und pro Elektron):

$$z = \int_{eV_i}^{\infty} \frac{v}{\lambda_e} P(\varepsilon)\, f(\varepsilon)\, d\varepsilon \qquad (3.3.2)$$

Die Ionisationswahrscheinlichkeit $P(\varepsilon)$ kann im Bereich $eV_i \leq \varepsilon \leq 3\ eV_i$ nach TATE und SMITH durch

$$P(E) = a(\varepsilon - eV_i) \qquad (3.3.3)$$

angenähert werden; a ist eine für jedes Gas charakteristische Konstante, die sich experimentell bestimmen läßt (s./1.2/).

Setzt man für $f(\varepsilon)d\varepsilon$ eine Maxwell-Verteilung an, so ergibt sich aus Gleichung (3.3.2) mit Gleichung (3.3.3) mit einigen Umformungen und $\alpha = \frac{z}{v_d}$ (v_d Driftgeschwindigkeit der Elektronen):

$$\frac{\alpha}{p} = \frac{5{,}5 \cdot 10^7 a}{v_d} \bar{V}^{1/2} (V_i + 1{,}3\bar{V}) e^{-\frac{V_i}{\bar{V}}} \qquad (3.3.4)$$

Hierbei müssen $\bar{V}$, V_i in Volt, (MKSA-System), a in $Volt^{-1}\ Torr^{-1}$ und v_d in cm/s eingesetzt werden. α/p ergibt sich dann in $cm^{-1}\ torr^{-1}$. $\bar{V}$ ergibt sich direkt aus

$$\bar{V} = \frac{1}{2} \frac{\lambda_e}{\sqrt{\delta}} E \qquad (3.3.5)$$

($\delta = \frac{2\ m_e}{M}$; λ_e : mittlere freie Weglänge der Elektronen; E: äußeres Feld in Volt/cm).

Im allgemeinen kann man natürlich nicht davon ausgehen, daß die Energieverteilung der Elektronen einer Maxwell-Verteilung entspricht, da die Elektronen nicht nur elastische, sondern auch unelastische Zusammenstöße (Anregung von Schwingungs- und Rotationszuständen bei komplexen Molekülen) erleiden. VON ENGEL /3.15/ weist jedoch darauf hin, daß eine Maxwell-Verteilung auch im Falle zahlreicher unelastischer Zusammenstöße gegeben ist. Voraussetzung ist allerdings, daß die Anregungsniveaus gleichmäßig zwischen 0 und V_i verteilt sind. Sind die Niveaus auf einen engen Bereich zwischen 0 und V_i begrenzt, d.h. finden überwiegend elastische Zusammenstöße statt, werden die Abwei-

chungen von der Maxwell-Verteilung sehr ausgeprägt. Eine exakte Berechnung von α/p erfordert also im allgemeinen die Kenntnis der Elektronenverteilungsfunktion $f(\varepsilon)$. Eine Möglichkeit der Bestimmung von $f(\varepsilon)$ bietet sich mit der Boltzmann-Gleichung an. TAGASHIRA und Mitarbeiter bestimmten die Verteilungsfunktion in SF_6 mit Hilfe der Wirkungsquerschnitte für Anregung, Ionisation und Anlagerung sowie für einfachen Impulsübertrag /3.16/. Die Berechnung von α/p stellt mit der detaillierten Kenntnis der Verteilungsfunktion dann kein prinzipielles Problem mehr dar. Die Übereinstimmung mit experimentellen Daten ist gut (s. /3.16/).

3.3.2 Theoretische Entwicklung von η/p als Funktion von E/p

Außer durch unelastische Anregungen kann die Elektronenverteilungsfunktion noch durch Elektroneneinfang stark beeinflußt werden.

Der Einfang eines Elektrons durch ein neutrales Molekül bedeutet für das Elektron den Übergang von einem freien Zustand in den gebundenen. Die dabei freiwerdende Energie kann auf folgenden Wegen abgegeben werden /3.17, 3.18, 1.11, 1.2/:

(a) $e + XY \longrightarrow XY^- + h\nu$

Die überschüssige Energie wird durch Emission eines Photons abgegeben; die Anlagerung unter Aussendung von Strahlung spielt jedoch eine vergleichsweise vernachlässigbare Rolle.

(b) $e + XY \rightleftharpoons (XY^-)^*$

Die Energie wird dazu aufgewendet, Schwingungs- oder Rotationszustände anzuregen. Dieser Vorgang ist reversibel. Wird die Anregungsenergie nicht beim Zusammenstoß mit neutralen Molekülen übertragen, geht das angeregte Ion unter Emission des Elektrons wieder in den Grundzustand über .

(c) $e + XY \longrightarrow X + Y^-$

Die überschüssige Energie wird zur Dissoziation des Moleküls aufgewendet.

Welcher der genannten Prozesse bevorzugt wird, hängt vom jeweiligen Wirkungsquerschnitt und damit von der Energie der Elektronen ab. Abb. 3.6 zeigt die verschiedenen Wirkungsquerschnitte für Elektronen in SF_6.

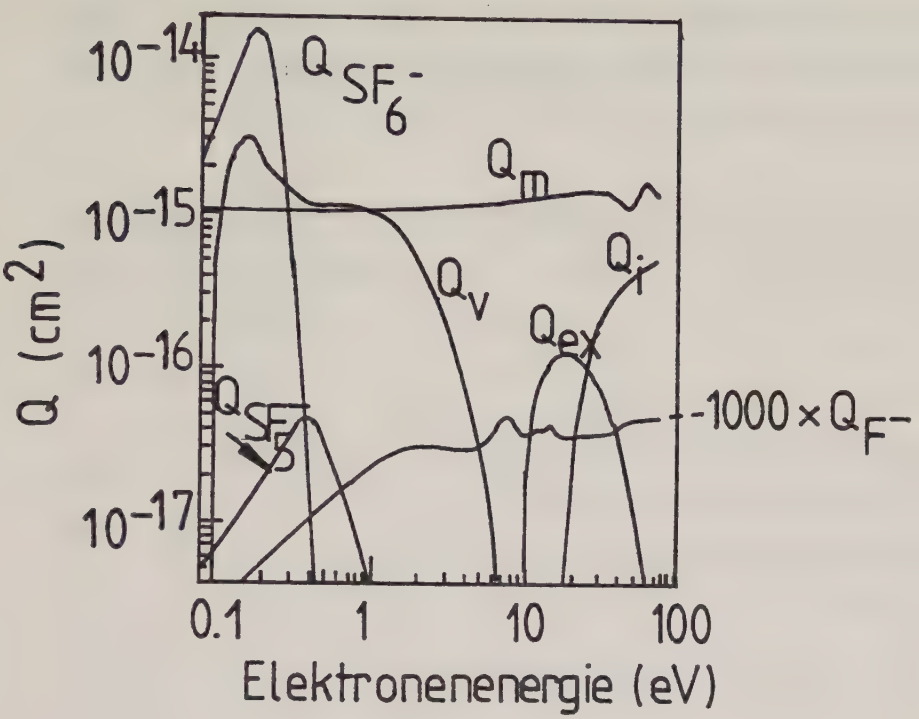


Abb.3.6: Wirkungsquerschnitte Q für Elektronen in SF_6:

Q_m - Impulsübertrag
Q_v - Schwingungsanregung
Q_{ex} - elektronische Anregung
Q_i - Ionisation
$Q_{SF_6^-}$, SF_5^-, F^- - Elektronenanlagerung unter Bildung von SF_6^-, SF_5^-, F^-

Die hervorragende Durchschlagsfestigkeit von SF_6 beruht gerade auf dem extrem hohen Anlagerungsquerschnitt $Q_{SF_6^-}$ im Bereich niedriger Elektronenenergien ($\varepsilon \lesssim 0.4$ eV). Das hat zur Folge, daß Elektronen angelagert werden, bevor sie im Verlauf einiger freier Weglängen dem äußeren Feld so viel Energie entnehmen können, wie zur Ionisation von SF_6^--Molekülen erforderlich ist (15,8 eV; s.z.B. /3.16/). Höherenergetische Elektronen können durch dissoziative Anlagerung eingefangen werden oder ihre Energie durch unelastische Zusammenstöße verlieren und dann eingefangen werden. Erst wenn das äußere Feld so hoch ist, daß Elektronen bereits innerhalb der ersten paar freien Weg-

längen eine so hohe Energie erlangen, daß die Wirkungsquerschnitte für die verschiedenen Anregungsmechanismen (einschließlich des Elektroneneinfangs) vernachlässigbar werden, sind die Voraussetzungen dafür vorhanden, daß die Elektronen sich zwischen den darauffolgenden Stößen bis zur Ionisierungsenergie aufheizen. Dafür ist beim SF_6 allerdings unter vergleichbaren Bedingungen eine ca. dreimal höhere Feldstärke erforderlich als in Luft.

Eine meßbare Größe für die Wirksamkeit der Elektronenanlagerung ist der Anlagerungskoeffizient η. Wenn λ_e die mittlere freie Weglänge der Elektronen und $\bar{c}$ ihre mittlere thermische Geschwindigkeit ist, so ist $z = \bar{c}/\lambda_e$ die Stoßfrequenz der Elektronen. Zum Durchfliegen von 1 cm in Feldrichtung benötigt ein Elektron die Zeit $1\ \mathrm{cm}/v_d$ (v_d: Driftgeschwindigkeit). Bezeichnet h die Wahrscheinlichkeit für Anlagerung, so ist die Zahl der Zusammenstöße, bei denen eine Anlagerung möglich ist, pro Elektron und pro Driftstrecke gegeben durch

$$\eta = \left(\frac{\bar{c}}{\lambda_e} \cdot \frac{1}{v_d}\right) h \qquad (3.3.6)$$

oder, da $\lambda_e \sim \frac{1}{p}$:

$$\frac{\eta}{p} \sim \frac{h\bar{c}}{v_d} \qquad (3.3.6a)$$

Für konstantes h ist η/p also nur von der Energie der Elektronen, nicht aber vom Druck abhängig. Wie gleich gezeigt wird, ist h aber im Falle der stoßstabilisierten Anlagerung in gewissen Bereichen druckabhängig.

Eine explizite Theorie zur Beschreibung von h ist nur für den Fall einfacherer elektronegativer Moleküle wie O_2, SO_2 und NO von BRADBURY und BLOCH entwickelt worden (zitiert in /1.2/). In dieser Theorie wird davon ausgegangen, daß die beim Elektroneneinfang frei werdende Energie zur Anregung von Schwingungszuständen aufgewendet

wird. Die maximale Elektronenenergie, bei der ein Einfang noch möglich ist, ergibt sich aus der Energie des höchsten Schwingungsniveaus. Wenn die Lebensdauer ϑ dieses Zustands größer als τ (die Zeit zwischen zwei Stößen von Ion und Molekül) ist, kann die Anregungsenergie abgegeben werden, und es bildet sich ein stabiles Ion. Ist $\tau < \vartheta$, wird das Elektron wieder emittiert. Da $\tau \sim p^{-1}$, folgt, daß unterhalb eines Druckes p' keine Stoßstabilisierung möglich ist.

Für die Wahrscheinlichkeit der Anlagerung eines Elektrons mit der kinetischen Energie ε an ein elektronegatives Molekül fanden BLOCH und BRADBURY:

$$h_{n'}(\varepsilon) = \beta_{n'} \frac{m_e}{M} \frac{A^2 a}{v_o} \left(\frac{\delta}{\alpha}\right)^{2(n'-1)} f(\varepsilon) \frac{p}{p + p'} \qquad (3.3.7)$$

($\beta_{n'}$: eine Konstante ≈ 1; v_o: mittlere Elektronengeschwindigkeit, $v_o = \int_o^\infty \left(\frac{2\varepsilon}{m}\right)^{1/2} f(\varepsilon) d\varepsilon$; m_e: Elektronenmasse; n': Quantenzahl des angeregten Schwingungszustands; M: arithmetisches Mittel der Massen der Atome, die am Molekülaufbau beteiligt sind; A: Bindungsenergie; a hängt mit A über $\hbar^2/2ma^2 = A$ zusammen; δ^2: mittleres Quadrat der Elongation des Grundzustandes der Molekülschwingung; $f(\varepsilon)$ Elektronenverteilungsfunktion; p: Gasdruck).

Mit Gleichung (3.3.6) und Gleichung (3.3.7) ergibt sich bei bekannter Elektronenverteilung der Anlagerungskoeffizient η bzw. η/p als Funktion der Elektronenenergie bzw. der mittleren Elektronenenergie nach Integration über alle möglichen Energien.

Im Bereich $p << p'$ ist h näherungsweise eine lineare Funktion von p. Die Druckabhängigkeit von $\frac{\eta}{p}$ in diesem Bereich ist in Sauerstoff für kleine E/p (< 2 kV/cm bar) nachgewiesen worden /3.17/. Für $p' >> p$ wird h und damit η/p druckunabhängig. Ebenfalls unabhängig vom Druck sind in jedem Fall die Anlagerungsprozesse mit nachfolgender Dissoziation des Moleküls, wenn also die Energie des eingefangenen Elektrons größer als die zur Anregung der höchsten Schwingungsniveaus notwendige Energie ist (je nach Molekül einige Zehntel eV).

Da die Theorie von BRADBURY und BLOCH die Kenntnis von Größen voraussetzt, die nur mit Hilfe der Quantenmechanik berechnet werden können, bleibt ihre Anwendung vorerst noch auf einfache, zweiatomige Moleküle beschränkt.

4. AUFGABENSTELLUNG UND DURCHGEFÜHRTE MESSUNGEN

Mit der vorliegenden Arbeit sollten die Transporteigenschaften elektrischer Ladungsträger in Schwefelhexafluorid untersucht werden. Im einzelnen waren geeignete Meßgefäße zu entwickeln und zu konstruieren, mit denen Messungen der Beweglichkeit, der Rekombination und der Ionisation als Funktion des Gasdruckes, der Temperatur und der elektrischen Feldstärke durchgeführt werden konnten.

Die Untersuchungen der Ionenbeweglichkeit sollten bis zum Bereich der Flüssigkeit ausgedehnt werden.

Die Temperaturabhängigkeit der Ionenbeweglichkeit und der Rekombination ist für die theoretische Behandlung des Nachzündens erloschener Schalter von Interesse, und es bot sich an, diese Untersuchungen auf den Temperaturbereich oberhalb Raumtemperatur zu konzentrieren.

Zur Messung des Stoßionisierungskoeffizienten $\bar{\alpha}/p$ sollte die Methode der Volumenvorionisation eingesetzt werden. Hierzu war insbesondere die Anpassung der theoretischen Behandlung des Problems durch RAETHER /2.2/ sowie HARRISON und GABALLE /2.6, 2.7/ an die durch den vorhandenen Linearbeschleuniger bedingten Gegebenheiten erforderlich. Daneben sollten zum Vergleich einige Untersuchungen in anderen elektronegativen Gasen durchgeführt werden. Es wurde N_2O und C_3F_6 ausgewählt, da schon einige Daten von anderen Autoren vorlagen.

Im Rahmen dieser Arbeit sind folgende Messungen durchgeführt worden:

- Messung der Beweglichkeit von Ionen in SF_6 als Funktion des Druckes ($p = 0.02...21$ bar), der Temperatur ($T = 225...560$K) und der Feldstärke ($E/p = 0...100$ kV $cm^{-1}bar^{-1}$)
- Messung der Beweglichkeit von Ionen in SF_6 mit polaren Verunreinigungen (C_2H_5OH). Untersuchung der Druckabhängigkeit ($p = 0,17 ...7,9$ bar) und Feldstärkeabhängigkeit ($E/p = 0...80$ kV $cm^{-1}bar^{-1}$)

- Messung der Beweglichkeit von Ionen in flüssigem SF_6 bei verschiedenen Temperaturen (T = 295...316K)
- Messung der Beweglichkeit von Ionen in N_2O in Abhängigkeit vom Druck (p = 0,09...18,5 bar)
- Messung des Volumenrekombinationskoeffizienten in SF_6 als Funktion des Druckes (p = 0,01...21 bar) und der Temperatur (T = 296... 560K)
- Messung des Volumenrekombinationskoeffizienten in N_2O als Funktion des Druckes (p = 0,09...18,5 bar)
- Messung des effektiven Ionisierungskoeffizienten $\bar{\alpha}/p = \frac{\alpha - \eta}{p}$ als Funktion von E/p (E/p = 110...136 V cm^{-1} $Torr^{-1}$) bei verschiedenen Drucken (p = 40...500 Torr) in SF_6
- Messung des effektiven Ionisierungskoeffizienten $\bar{\alpha}/p$ als Funktion von E/p = 70...106 V $cm^{-1}Torr^{-1}$) bei verschiedenen Drucken in C_3F_6 (p = 50...311 Torr)

Die Versuche wurden außer in den Fällen, wo die Temperatur variiert wurde, bei Raumtemperatur (T = 296K) durchgeführt.

5. EXPERIMENTELLES

5.1 Proben

Als Ausgangssubstanzen wurden folgende Fabrikate verwendet:

- Schwefelhexafluorid, 99,9%, Messer Griesheim; Fremdanteile: Luft $\leq$ 500 vpm, $H_2O \leq 15$ vpm, $CF_4 \leq 500$ vpm, HF $\leq$ 1 vpm (Herstellerangabe)
- Schwefelhexafluorid, 99,99% Instrument grade, Matheson, keine Angaben über Fremdanteile
- Distickstoffoxid, 99,0%, Messer Griesheim, keine Angaben über Fremdanteile
- Hexafluoropropen, 99,5%, Matheson, keine Angaben über Fremdanteile

Die meisten Messungen wurden ohne weitere Reinigung der Gase durchgeführt. Lediglich bei den Messungen mit flüssigem SF_6 und bei einigen Messungen mit gasförmigem SF_6 wurden die Proben gereinigt. Da kein Einfluß auf die Meßergebnisse beobachtet wurde, ist bei nachfolgenden Versuchen auf ein Nachreinigen verzichtet worden. Die Reinigung erfolgte durch Einkondensieren in eine evakuierte Kühlfalle, deren Wandung die Temperatur von flüssiger Luft (ca. -190°C) hatte. Leichter flüchtige Verunreinigungen mit einem höheren Dampfdruck als SF_6 bei dieser Temperatur wurden während des Kondensationsvorgangs abgepumpt. Das so gereinigte SF_6 wurde danach gasförmig über Aktivkohle und aktiviertes Silicagel geleitet und dann wieder in ein evakuiertes Vorratsgefäß zurückkondensiert.

5.2 Meßzellen

Für die Experimente standen insgesamt sechs verschiedene Meßzellen zur Verfügung, die sich durch maximal mögliche Werte von Spannung, Druck, Temperatur und Elektrodenabstand unterschieden. Die Zellwandungen bestanden aus Edelstahl mit Keramikisolatoren für die elektrischen Durchführungen. Die Gehäuse von drei Meßzellen wurden

aus Bauteilen des UHV-Programms der Firma Balzers gefertigt. Als Elektroden dienten zwei parallele, runde Platten aus Messing mit außen abgerundetem Profil. Eine Zelle hatte Elektroden mit BRUCE-Profil /5.1/ (s.Abb.5.1). Diese Zelle verfügte zusätzlich über eine Mikrometerschraube (Micrometer VF-165-2 2", CJT Vakuum-Technik), mit der eine kontinuierliche Verstellung des Elektrodenabstands ohne Öffnen des Meßgefäßes möglich war. Bei allen Zellen bestand die Meßelektrode aus einer ebenen runden Scheibe, die von einem Schutzring umgeben war. Schutzring und Meßelektrode waren elektrisch gegeneinander isoliert und besaßen im Querschnitt das gleiche Profil wie die Hochspannungselektrode. Die Schutzringanordnung diente dazu, ein definiertes Meßvolumen mit konstanter Feldstärke zu erzeugen. Dies ist einerseits für die Rekombinationsmessung unerläßlich (vgl. Abschn.2.3) und ergab andererseits bei Driftmessungen definierte Driftsignale, da Randströme vermieden wurden. Abb. 5.2 zeigt den Einfluß des Schutzringes auf die Signalform.

Ein Beispiel für den konstruktiven Aufbau einer Meßzelle ist in Abb.5.3 wiedergegeben.

Für die Messungen in flüssigem SF_6 war eine Zelle mit höherer Druckfestigkeit und guter zeitlicher Auflösung erforderlich, da die Möglichkeit der Existenz freier Elektronen in der flüssigen Phase geprüft werden sollte. Dazu wurde eine bereits früher für Elektronendriftmessungen in flüssigem Äthan konstruierte Koaxialzelle von DÖLDISSEN /5.2/ verwandt. Daneben wurden Messungen mit einer Glaszelle durchgeführt, die sich in einem Stahlbehälter befand.

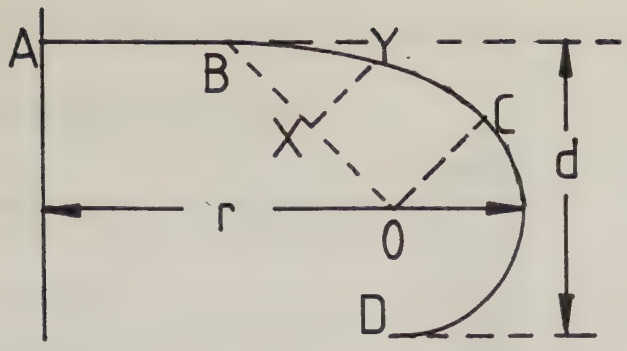


Abb. 5.1 Hälfte eines Querschnitts durch ein BRUCE-Profil. Die Verbindung von A nach B ist eben. Die Kontur zwischen B und C ist eine Sinusfunktion mit:

$$XY = CO\sin\left(\frac{BX}{BO}\,\frac{\pi}{2}\right).$$

CD ist ein Kreisbogen mit dem Radius CO. Die Abmessungen der verwendeten Profile war:
AB=14,5 mm, d=25 mm, r=40 mm.

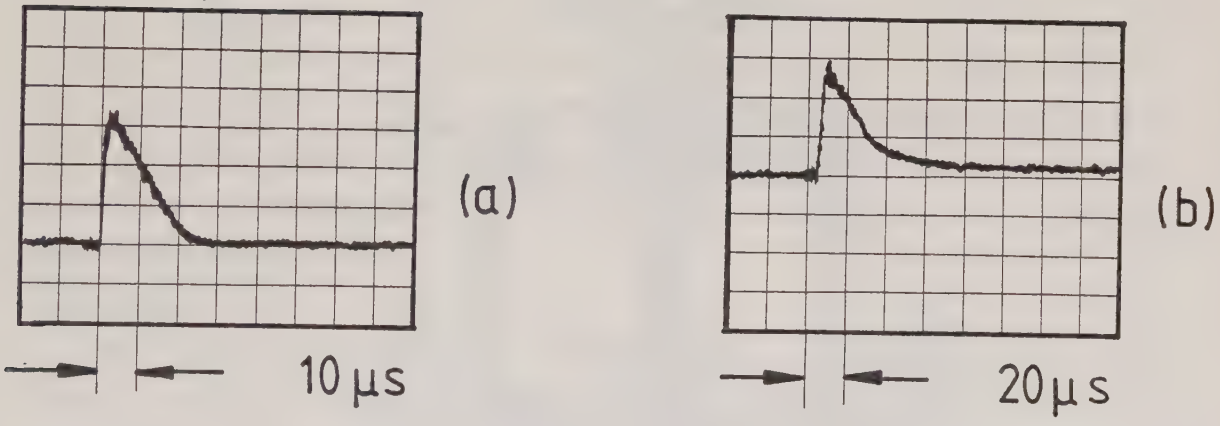
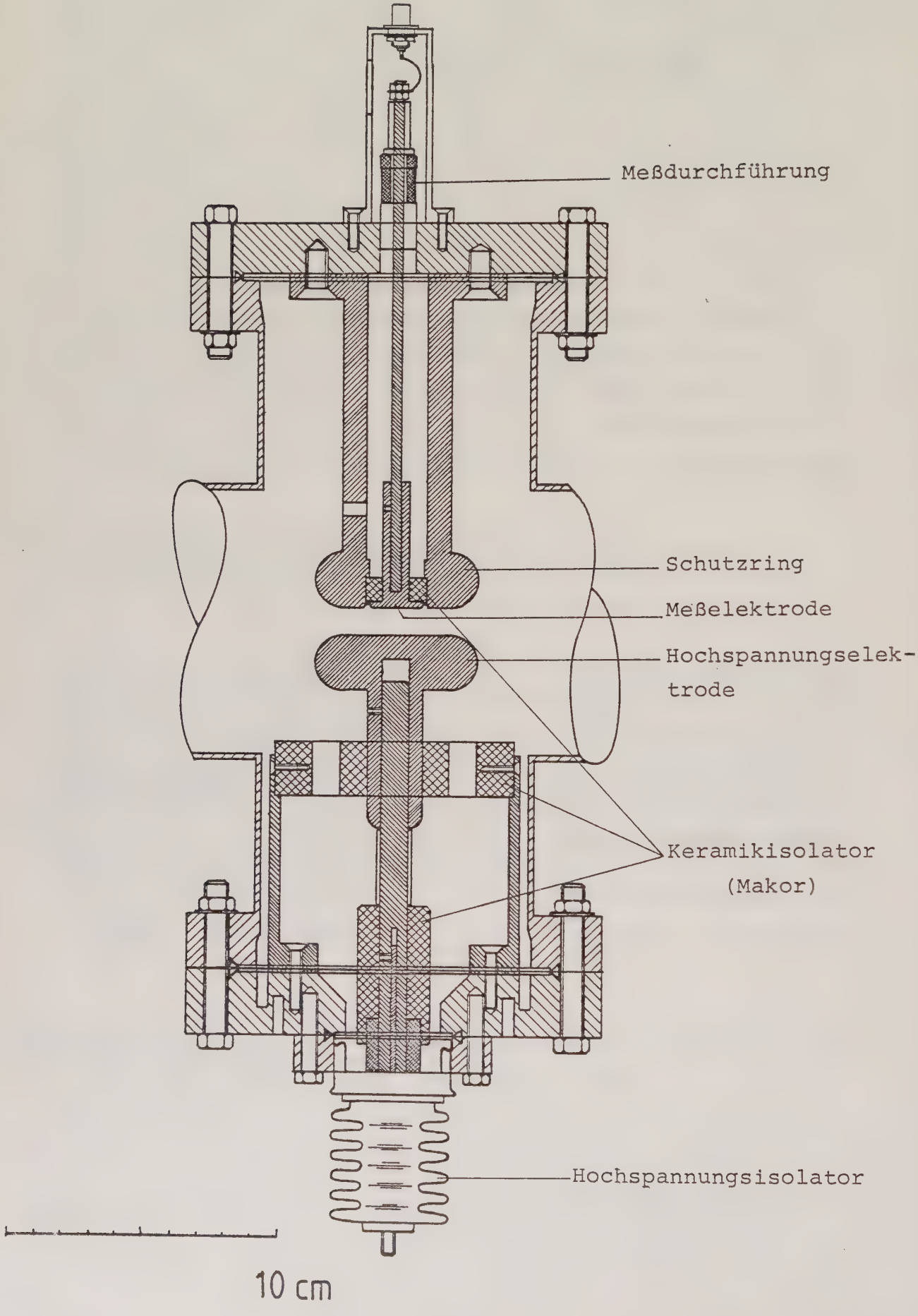


Abb. 5.2 Ionendriftsignal mit (a) und ohne Schutzringelektrode (b). p=200 Torr, U=2 kV, d=0,3 cm.

Abb. 5.3 Querschnitt durch eine der benutzten Meßzellen.
Maßstab ca. 1:2



5.3 Beweglichkeitsmessung

5.3.1 Meßaufbau und Meßmethode

Zur Ladungsträgererzeugung wurde die Bremsstrahlung eines 15MeV-Linearbeschleunigers ausgenutzt. Wie bereits in Abschnitt 2.1 ausgeführt, führt dieses Verfahren zu einer homogenen Ladungsträgerverteilung innerhalb der Pulsdauer von $t_p \geq 2,5$ ns. Dadurch wird die in Abschnitt 2.2 beschriebene Methode zur Bestimmung der Beweglichkeit ermöglicht. Mit den in Abschnitt 5.2 beschriebenen Parallelplatten-Elektrodenanordnungen lassen sich darüber hinaus - insbesondere bei Verwendung von Elektroden mit definiertem Profil - höchste Feldstärken (bis zum elektrischen Durchschlag) erzielen. Die bei konstanter Bestrahlungsdosis erzeugte Ladung war im Sättigungsbereich dem Druck proportional (Abb.5.4).

Das Schema des Meßaufbaus geht aus Abb.5.5 hervor. Mit einem Blei- oder Aluminiumtarget (1) wurden die aus dem Beschleuniger (2) austretenden Elektronen abgebremst. Die dabei entstehende Bremsstrahlung gelangte durch eine Öffnung in der Bleiabschirmung (3) auf den Elektrodenspalt der Meßzelle (4). Die Meßzelle befand sich bei den Versuchen, bei denen die Temperatur verändert wurde, in einer mit Asbest verkleideten und mit Glaswolle ausgefüllten wärmeisolierenden Box (5), wobei die Zelle mit mehreren Heizbändern umwickelt wurde. Diese Anordnung gewährleistete eine Temperaturkonstanz von ca. $\pm$ 2°C für die Dauer einer Meßreihe.

Die Hochspannung wurde von einem geregelten Netzgerät (Keithley 246 (0...3kV), Nucletron NU 352A (0...20 kV) oder Brandenburg 907P (0...60kV)) über ein Hochspannungs-Koaxialkabel und über einen Dämpfungswiderstand R_d = 25 kΩ (6) (Position 6a s. Abschnitt 5.3.2) an der Hochspannungsseite der Meßzelle angeschlossen. Die Spannungsmessung erfolgte über einen 1000 : 1-Spannungsteiler (7) (CPS HVP-250) mit einem Digital-Voltmeter (8) (Data Precision, Modell 3500 Digital Multimeter). Die Genauigkeit der Spannungsmessung wird durch den Spannungsteiler auf 0,1% begrenzt. Zur Vermeidung von Überschlägen befand sich die Verbindung von Tastkopf-Spitze und den Hochspannung führenden Kabelenden in einem mit Öl gefüllten, abgeschirmten Behälter.

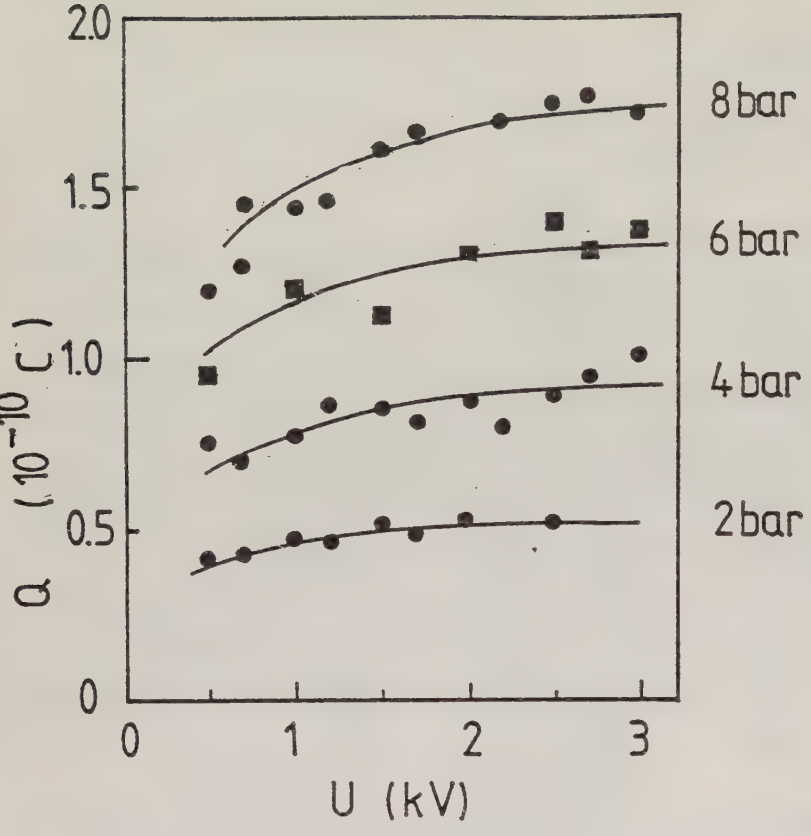


Abb. 5.4 (a)
In SF_6 erzeugte Ladung Q als Funktion der angelegten Spannung U. Parameter: Druck, d=0,5 cm

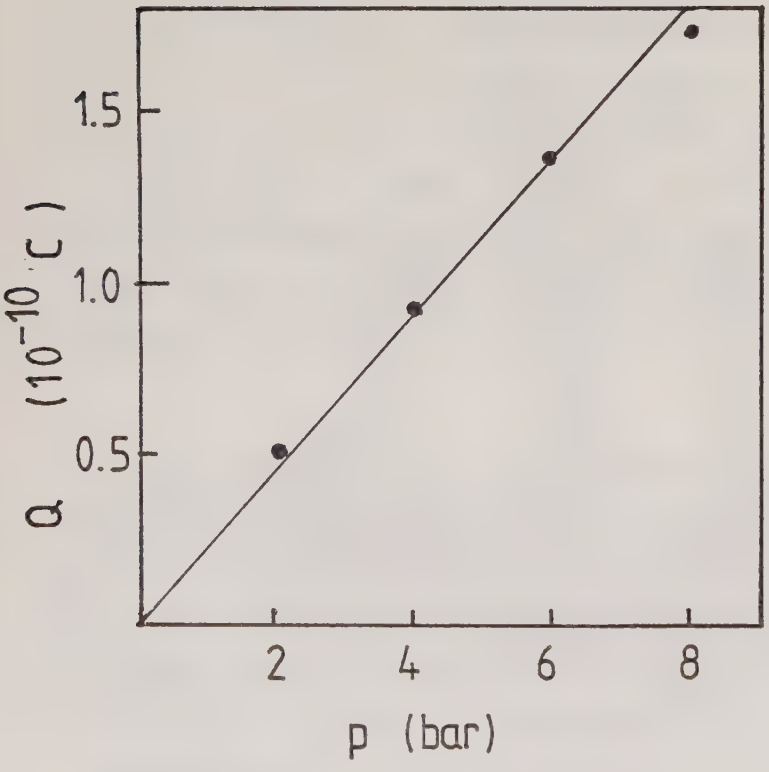


Abb. 5.4.(b)
Erzeugte Ladung Q als Funktion des Druckes p in SF_6 bei konstanter Spannung U=3 kV

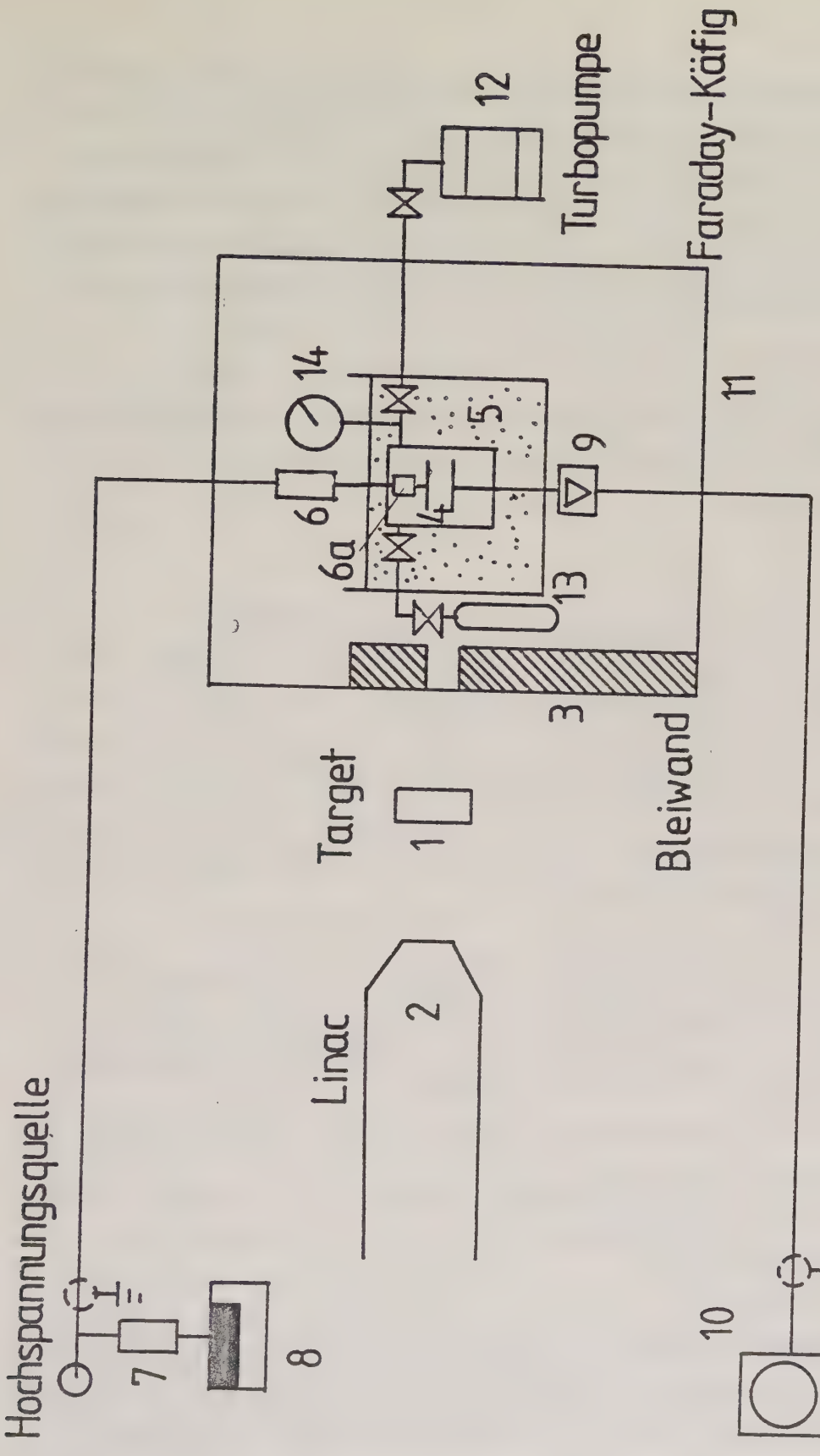


Abb. 5.5 Schema des Meßaufbaus für Drift- und (α-η)-Messungen

Der Ionisationsstrom induzierte an einem Meßwiderstand einen Spannungsabfall, der entweder unmittelbar hinter der Zelle durch einen Meßverstärker (9) verstärkt und zum Oszillographen (10) übertragen wurde oder - bei Messungen ohne Verstärker - direkt am Oszillographen verstärkt und sichtbar gemacht wurde. Als Signalkabel diente jeweils ein 10 m langes 50 Ω-Koaxialkabel vom Typ Flexwell 3/8" CuCy (Hacketal).

Als Meßverstärker standen zwei verschiedene Typen zur Verfügung: ein zweistufiger Impulsverstärker (GPD 401-402 von Avantek) mit folgenden Kenngrößen:

Verstärkung:	24.9 dB
Bandbreite:	100 Hz...400 MHz
Anstiegszeit:	ca. 1nS
Rauschzahl:	5.7 dB
Aus- und Eingangsimpedanz:	50 Ω mit VSWR 1,9...2,4

sowie ein Impulsverstärker IV 47, der im HMI, Bereich Elektronik, entwickelt wurde. Technische Daten:

Verstärkung:	20 dB (bei 50Ω-Abschluß)
Bandbreite:	100 Hz...115 MHz
Anstiegszeit:	ca. 3 ns an 50 Ω Eingangsimpedanz
Rauschen:	$\leq$ 100 μV_{ss} (auf den Eingang bezogen)
Eingangsimpedanz:	variabel
Ausgangsimpedanz:	ca. 65 Ω

Als Oszillograph stand ein Tektronix-7904- bzw. -7104-Gerät mit mehreren Vertikalverstärker-Einschüben (7A19 mit 500 MHz Bandbreite (Anstiegszeit 0,8 ns), 7A15A mit 80 MHz Bandbreite (Anstiegszeit 4,4 ns) sowie ein 7A22 mit 1 MHz Bandbreite (Anstiegszeit 35 ns)) und einer 7B92-Ablenkeinheit zur Verfügung. Die Genauigkeit der Vertikalverstärkung war besser als 3%. Oszillograph,Hochspannungsversorgung und -Meßeinrichtung sowie die Spannungsversorgung für die

Heizung befanden sich gemeinsam in einer geschirmten Meßkabine. Sämtliche Versorgungsleitungen wurden durch einen Metall-Wellschlauch zu dem doppelt geschirmten Faraday-Käfig (11) geführt, in dem das Experiment aufgebaut war. Dabei verband der Wellschlauch die Meßkabine mit dem äußeren Schirm des Faraday-Käfigs. Die Schirmung von Hochspannungs- und Meßkabel war mit der Meßzelle verbunden. Grund für die Verwendung eines doppelt geschirmten Faraday-Käfigs als Behälter für den Versuchsaufbau war ein durch den Betrieb des Linearbeschleunigers bedingter hoher HF-Störpegel im Bestrahlungsraum. Der Oszillograph wurde erdfrei über einen Trenntransformator mit Netzspannung versorgt; die zentrale Erdung erfolgte am Hochspannungsnetzgerät über die Kabinenwand.

Das Füllen der Meßzelle mit dem Versuchsgas geschah vor Ort: Zunächst wurde die Meßzelle mit Hilfe einer Turbo-Molekularpumpe (12) (Balzers, Turbomolekularpumpstand TSU 271) auf ca. 10^{-5} Torr ausgepumpt. Denn wurde die Zelle mehrmals (ca. 3 - 5mal) mit dem Versuchsgas gespült, wobei das Gas einem Vorratsdruckbehälter (13) entnommen wurde. Der endgültige Druck konnte an einem Manometer (14) abgelesen werden. Hierbei fanden verschiedene Manometer Verwendung: Zwei Aneroid-Absolutdruckmesser der Fa. Wallace & Tiernan mit einem Meßbereich von 100 bzw. 1000 mbar (Genauigkeit: besser als 0,3% vom Endausschlag), mehrere Absolut- und Relativdruckmeßgeräte der Firma Wika mit Meßbereichen bis 25 bar (Güteklassen 1,0 und 0,6) sowie ein elektronisches Gerät der Marke MKS-Instruments (MKS Baratron, Serie 170). Die Genauigkeit der Druckmessung mit dem MKS-Baratron wird vom Hersteller mit 0,08% der Endanzeige des jeweils benutzten Druckaufnehmers angegeben. Es standen zwei Druckaufnehmer mit 1000 und 10 000 Torr Meßbereich zur Verfügung. Bei den Messungen mit flüssigem SF_6 wurden zur Druckmessung Tastköpfe von Holtinger & Baldwin (Typ P3M) verwendet. Die Kalibrierung mit einem Manometer von Wallace & Tiernan (Typ 1500, Genauigkeit 0,06%) ergab im Bereich 0...70 bar bei 340 K eine maximale Unsicherheit in der Reproduzierbarkeit von $\pm$ 1,3 bar /5.2/.

Da die Turbopumpe im Faraday-Käfig keinen Platz fand, mußte jeweils zu Versuchsbeginn die Verbindung zwischen Meßzelle und Pumpe gelöst werden, um ein Einstreuen von HF-Störsignalen in den Faraday-Käfig zu vermeiden.

5.3.2 Elektrische Eigenschaften und zeitliches Auflösungsvermögen des Meßkreises

Die elektrischen Vorgänge im verwendeten Meßkreis lassen sich vereinfachend in zwei Schritten beschreiben: Nach Anlegen der Spannung U (Abb.5.6(a)) wird die Zellkapazität Z über den Dämpfungswiderstand R_D aufgeladen. Die Kapazität einer auch für die Messung schneller Elektronenströme benutzten Meßzelle lag größenordnungsmäßig bei ca. 10 pF. Mit einer angelegten Spannung von ca. 1000 bis 2000 V ergibt das eine Gesamtladung von ca. 10^{12} Ladungsträgern auf den Elektroden der Meßzelle. Wird nun durch einen kurzen Röntgenblitz das Volumen zwischen den Elektroden ionisiert - wobei im Durchschnitt 10^8 bis 10^9 Ladungsträgerpaare erzeugt wurden -, so wandern diese Ladungen zu den Elektroden und neutralisieren einen Teil der dort angesammelten Ladung. Da die Zahl der erzeugten Ladungsträger klein gegen die Zahl der Ladungsträger auf den Elektroden ist (Verhältnis $10^9 : 10^{12}$), ist auch die zunächst stattfindende Verringerung der Spannung ΔU durch Entladung der Elektroden klein ($\Delta U/U \lesssim 0{,}1\%$). Dieser Spannungsabfall wird nun dadurch ausgeglichen, daß Ladung aus den Leitungskapazitäten C_L zu den Elektroden fließt.

Dieser Vorgang ist im äußeren Stromkreis als Stromimpuls nachweisbar. Würde durch den Stromimpuls innerhalb der Zelle die Spannung wesentlich abfallen ($\Delta U \sim U$), so würde das Nachladen der Elektroden über R_D verzögert werden und das zeitliche Auflösungsvermögen des Meßkreises würde wesentlich von R_D abhängen. Nach diesen Ausführungen kann jedoch U als konstant angenommen werden ($\Delta U \ll U$), so daß für hohe zeitliche Auflösung nur noch Kapazitäts- und Impedanzverhältnisse auf der Meßseite maßgeblich sind.

Für die Ausbreitung des Signals auf der Meßseite kann daher das Ersatzschaltbild 5.6(b) angenommen werden. Während der Driftzeit der Ladungsträger im Elektrodenspalt wirkt die Zelle als Stromgenerator. Die Anstiegszeit eines Spannungsabfalls am Arbeitswiderstand R_A wird dann durch die parallel liegende Kapazität C_M (Summe aus Durchführungs-, Leitungs- und Streukapazität auf der Meßseite) auf

$$\tau = R \cdot C \qquad (5.3.1)$$

begrenzt.

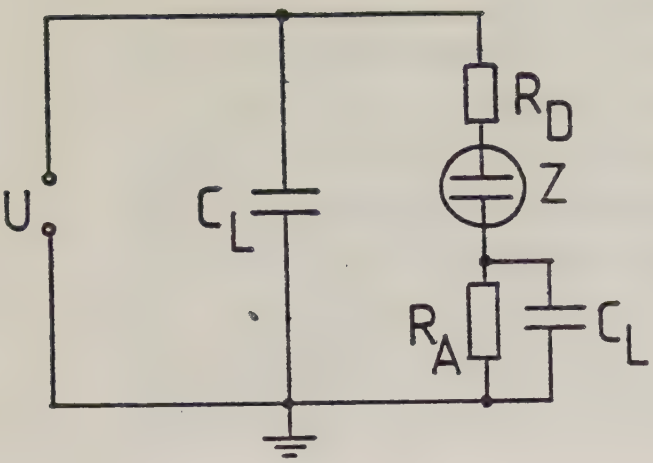


Abb. 5.6 (a)
Ersatzschaltbild des Meßaufbaus. U Spannungsquelle, R_D Dämpfungswiderstand, Z Meßzelle, C_L Leitungskapazität, R_A Arbeitswiderstand

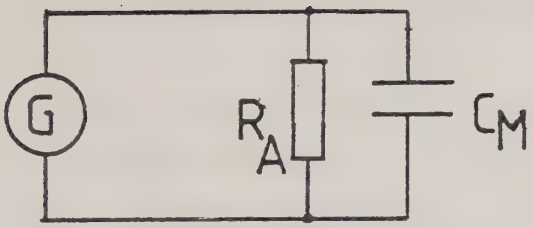


Abb. 5.6 (b)
Ersatzschaltbild für die Diskussion des zeitlichen Auflösungsvermögens der Meßapparatur; Symbole s. Text

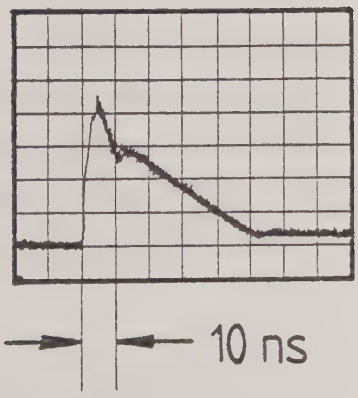


Abb. 5.6 (c)
Elektronenstromkomponente in C_3F_6, Anstiegszeit ca. 3 ns. $E/p=100{,}1\ Vcm^{-1}Torr^{-1}$, d=0,7 cm, p=200 Torr

Für Messungen im Zeitbereich zwischen einigen ms und einigen 10 µs genügte es, den Spannungsabfall V am Arbeitswiderstand R_A direkt am Oszillographen abzugreifen und zu verstärken. Die Anstiegszeit war dann hauptsächlich durch Kabelkapazität (~ 1,6 nF) und Arbeitswiderstand (~ 1kΩ) begrenzt und lag größenordnungsmäßig bei ~ 1µs. Für die Messung schnellerer Stromimpulse befand sich R_A unmittelbar hinter der Meßdurchführung der Meßzelle; der Spannungsabfall V wurde durch einen der oben beschriebenen Verstärker daher ebenfalls unmittelbar hinter der Zelle verstärkt und dann mit einem 50 Ω-Kabel zum Oszillographen übertragen.

Die Anstiegszeit konnte so erheblich verkürzt werden. Als Kapazität wirkte hier der Schutzring um die Meßelektrode, die Meßdurchführung sowie ein kurzes BNC-Kabel innerhalb der Zelle. Aufgrund dieser gemessenen Kapazität (27,5 pF) ergab sich τ bei R_A = 50 Ω zu 1,4 ns. Mit der Anstiegszeit des Verstärkers (min. ~ 1 ns) ergab sich somit bei einer Pulsdauer von 2,5 ns eine Gesamtanstiegszeit von ca. 3 ns, was gut mit dem beobachteten Anstieg (Abb.5.6(c)) übereinstimmte.

Ein Problem bereitete noch der Dämpfungswiderstand R_D. Die Funktion dieses Widerstandes bestand darin, HF-Störungen und Regelschwingungen aus der Hochspannungsversorgung herauszufiltern. Diese HF-Störungen hätten durch kapazitives Einkoppeln auf die Meßelektrode die Aufnahme von Stromsignalen im ns-Bereich unmöglich gemacht. Da jedes Stromsignal sich in beide Richtungen (Meß- und Hochspannungszuführung) ausbreitet, verursacht der Impedanzsprung bei R_D Reflexionen, die über die Hochspannungselektrode auf die Meßelektrode gekoppelt werden und somit Schwingungen verursachen. Empirisch wurde das Problem dadurch gelöst, daß für Messungen im Zeitbereich von Nanosekunden neben R_D (Position 6 in Abb.5.5) noch ein zusätzlicher Widerstand von R = 500 Ω innerhalb der Zelle unmittelbar hinter die Hochspannungselektrode eingebaut wurde (Pos.6a in Abb.5.5). Mit den vorhandenen Durchführungs-, Streu- und Kabelkapazitäten ergab das zwei in Reihe liegende Tiefpässe. Diese Anordnung lieferte dann optimale Signale.

5.3.3 Signalform der Ionenströme und ihre Auswertung

Bestrahlungsdosis und Feldstärke wurden so variiert, daß Raumladungseffekte und Volumenrekombination vernachlässigbar waren. Im Idealfall kurzer Strahlenpulse ($t_p << t_d$), homogener Felder und gleicher Beweglichkeit von positiven und negativen Ladungsträgern ist ein Stromverlauf nach Gleichung (2.2.6) zu erwarten. Sind Ionen unterschiedlicher Beweglichkeiten vorhanden, so addieren sich die Beiträge gemäß Gleichung (2.2.4a) (Abb.5.7(a) und(b)). Je mehr Ionen mit nicht wesentlich verschiedenen Beweglichkeiten am Ladungstranport beteiligt sind, desto mehr verrundet das Ende des Signals.

Eine Verrundung des Signalendes ist ferner durch den Einfluß der Diffusion denkbar, denn am Ende der sich durch den Elektrodenspalt bewegenden Ladungsverteilung besteht ein Konzentrationsgradient. Sei eine Ladungsträgerverteilung durch

$$c = c_o \quad , \quad x < 0$$

$$c = 0 \quad , \quad x \geq 0$$

gegeben, so läßt sich die zeitliche und räumliche Entwicklung der anfangs scharf begrenzten Ladungsverteilung angeben /5.3/:

$$c(x,t) = \frac{c_o}{2}\left[1 - \mathrm{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right] \qquad (5.3.2)$$

mit

$$\mathrm{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\eta^2}\, d\eta$$

und

$$\mathrm{erf}(-x) = -\mathrm{erf}(x), \quad \mathrm{erf}(\infty) = 1$$

(D: Diffusionskoeffizient) (s.Abb.5.8).

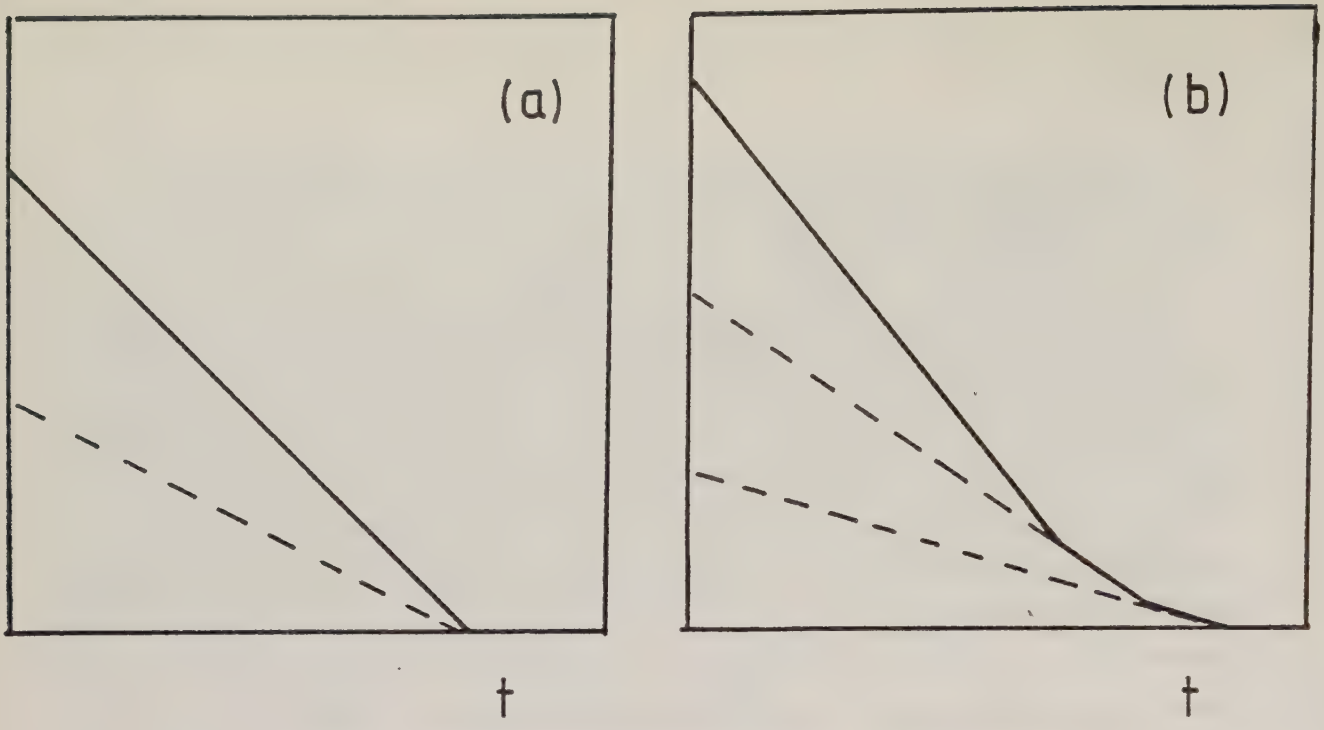


Abb. 5.7 Berechneter Ionenstromverlauf bei gleicher Beweglichkeit der Ladungsträger (a) und bei Vorhandensein von Trägern unterschiedlicher Beweglichkeit (b)

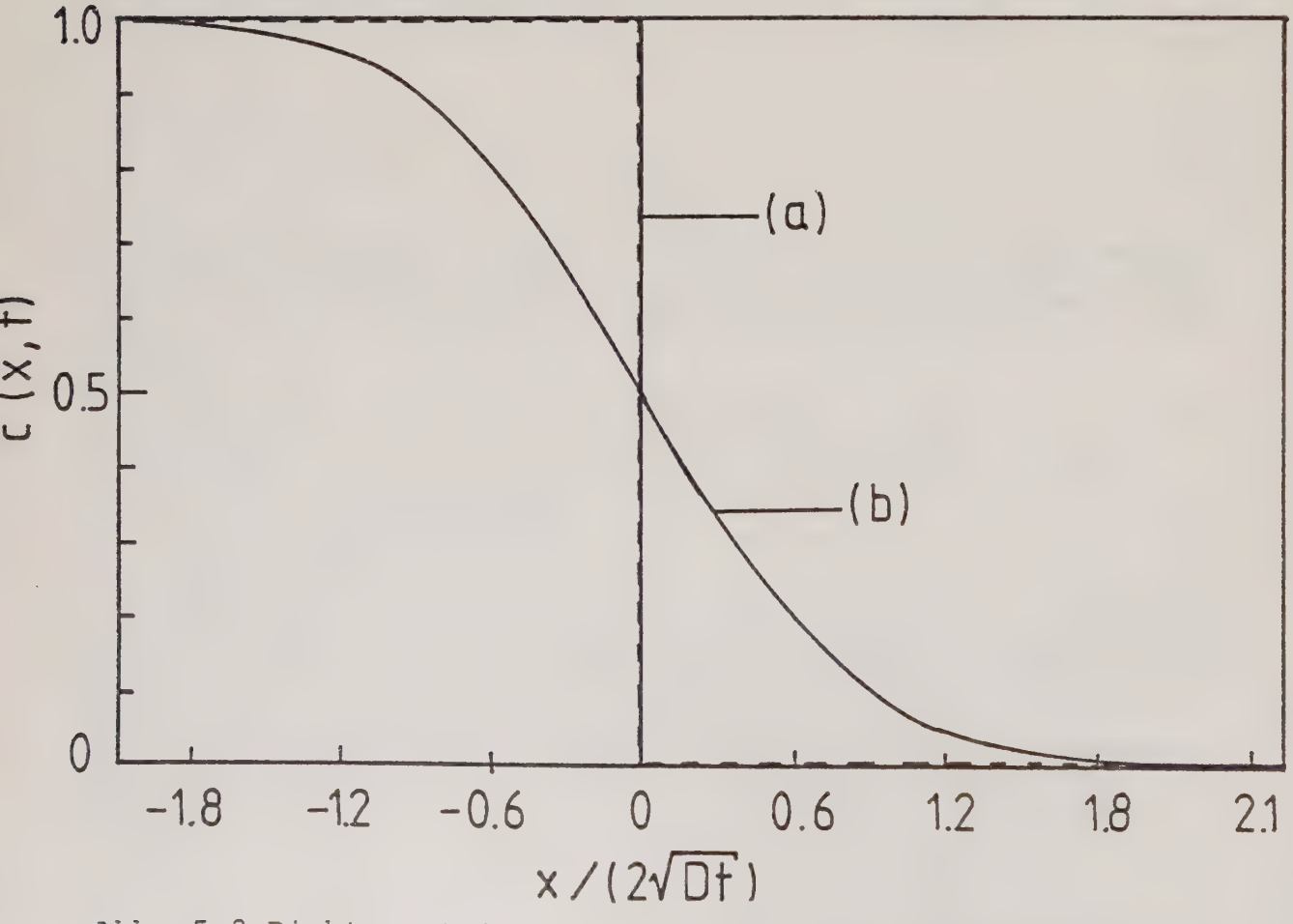


Abb. 5.8 Dichteverteilung c zur Zeit t=0 (a) und nach einer Zeit t (mit $2\sqrt{Dt} = 1$) aufgrund von Diffusion (b).
c(t=0, x 0)=1

Ein großer Teil der beobachteten Signale zeigte eine Dreieckform (Abb.5.9(a)).Das bedeutet, daß positive und negative Ionen gleiche Beweglichkeit haben. Daneben zeigte jedoch eine ganze Reihe von Oszillogrammen eine Verrundung des Signalendes; besonders bei höheren Drucken (Abb.5.9(b))und bei Erhöhung der Temperatur (Abb.5.10(a)-(d)) trat dieser Effekt hervor.

Der Einfluß der Diffusion läßt sich mit Kenntnis der Beweglichkeit K wegen

$$\frac{K}{D} = \frac{e}{kT} \qquad (5.3.3)$$

(e: Elementarladung, k: Boltzmann-Konstante, T: Temperatur) abschätzen. Aus Abb.5.8 folgt, daß man bei $\frac{x}{2\sqrt{Dt}} = 1,5$ die Konzentration als praktisch Null ansetzen kann. Das Signal wird dann um etwa

$$x \approx 1,5 \cdot 2 \cdot \sqrt{Dt}$$

verlängert. Größenordnungsmäßig folgt etwa für die Verhältnisse der Abb.5.10(a) $x = 4,3 \cdot 10^{-3}$ cm, was einer Verlängerung des Signals um ca. 3 µs oder 1% der gesamten Signallänge entspricht.

Die Verrundung macht hier aber bereits ca. 20% der Signallänge aus, d.h. Diffusion ist nicht der entscheidende Vorgang.

Fehlende Parallelität der Elektroden kann ebenfalls eine Verrundung eines streng dreieckförmigen Signals hervorrufen, da das Feld nicht mehr homogen ist. Die Verrundung beträfe dann allerdings den gesamten linearen Abfall und nicht nur den Knick am Signalende. Der anfänglich lineare Abfall bei nahezu allen Oszillogrammen läßt auch diese Möglichkeit ausscheiden, zumal verrundete Signale und streng dreieckförmige Signale z.T. mit derselben Meßzelle erhalten wurden. Letztlich bleibt die Möglichkeit des gleichzeitigen Vorhandenseins von mehreren Ionensorten mit unterschiedlicher Beweglichkeit; dies erscheint vor dem Hintergrund des Cluster-Bildes (vgl. Abschnitt 3.1.4) auch

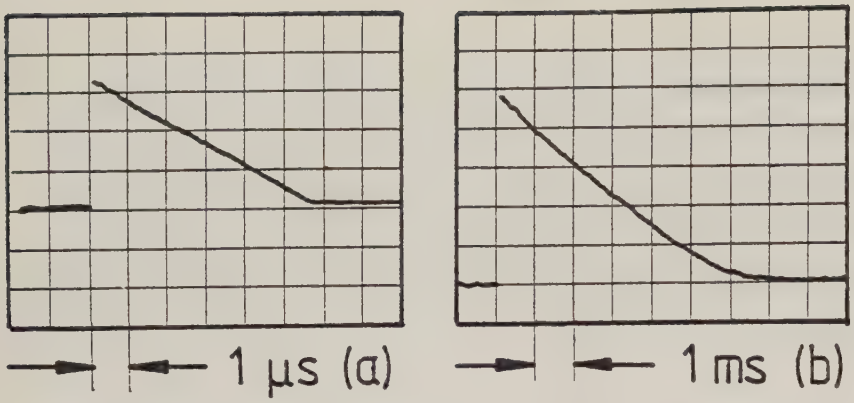
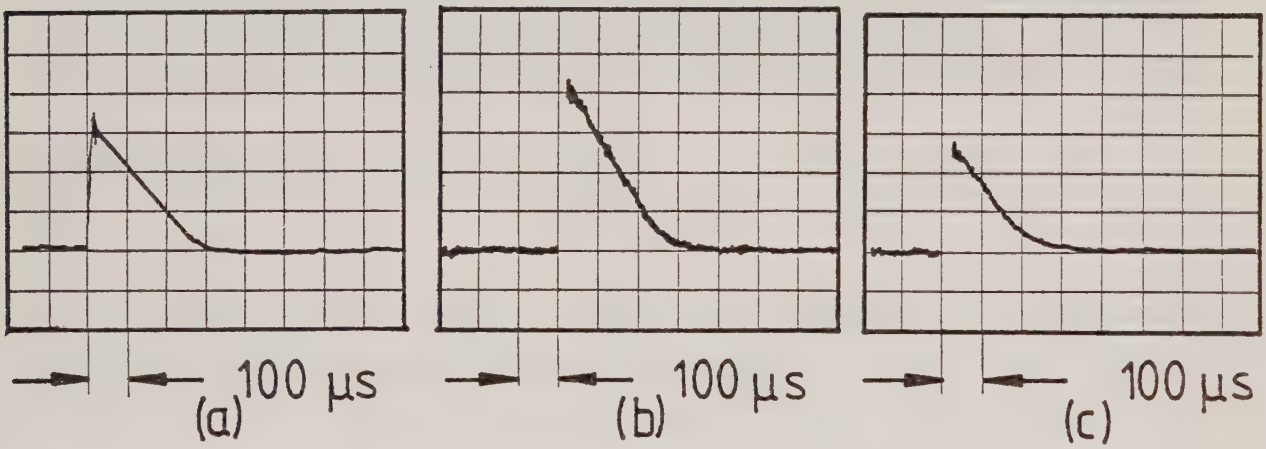


Abb. 5.9 Ionendriftsignale in SF_6; p=1,1 bar, d=0,32 cm, U=23,5 kV (a) und p=16,9 bar, d=0,49 cm, U=3 kV (b)



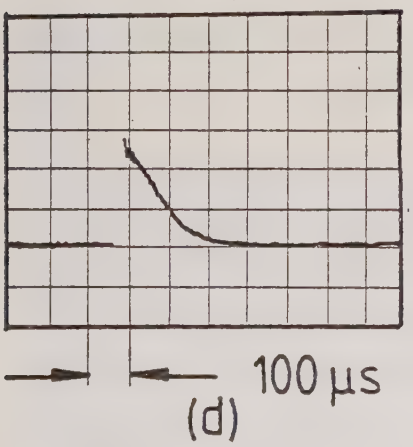


Abb. 5.10
Ionendriftsignale in SF_6 bei verschiedenen Temperaturen.
$n=5,2 \times 10^{19}$ cm^{-3} entsprechend 2,1 bar bei Raumtemperatur,
d=0,42 cm, U=3 kV.
T=296 K (a), 357 K (b), 434 K (c), 562 K (d)

plausibel. Bei einer kleinen Anzahl sehr verschiedener Beweglichkeiten ließe sich anhand der Knickpunkte für jede Ionensorte die Beweglichkeit bestimmen. Außerdem wäre durch rückwärtige Extrapolation des jeweiligen Signalabfalls der relative Anteil der zugehörigen Ionensorte feststellbar (vgl. Abb.5.7(b)). Bei den Verrundungen wie in Abb.5.9(b) und 5.10 ist das jedoch nicht möglich. Hier wie in allen anderen ähnlichen Fällen wurde eine mittlere Driftzeit bestimmt, die sich aus dem Schnittpunkt der Verlängerung des linearen Abfalls mit der Grundlinie ergab. Die sich so ergebende Unsicherheit kann jedoch keineswegs für die beobachteten Dichte- und Temperatureffekte verantwortlich gemacht werden. Bei 10 bar ist die gemessene Beweglichkeit z.B. nur halb so groß, wie aufgrund der p^{-1}-Abhängigkeit zu erwarten wäre. Diese Abweichung liegt erheblich über der mit maximal 20% angenommenen Unsicherheit bei oben beschriebener Auswertungsmethode.

5.3.4 Driftsignale im Bereich kurzer Zeiten ($0 \leq t \leq T_{-}$)

Bei den bisherigen Betrachtungen wurde die Bestrahlungspulslänge als klein gegen die Driftzeit angenommen. Diese Annahme ist im Bereich kurzer Driftzeiten, wie sie bei Elektronenstromkomponenten wegen der hohen Beweglichkeit der Elektronen auftreten, nicht mehr erfüllt. Das Stromsignal ergibt sich vielmehr als Faltung der Pulsfunktion $p(t)$ mit der Signalfunktion $I(t)$ (Gleichung(2.4.12)), wie sie bei einem δ-Puls zu erwarten wäre:

$$I'(t) = \int_0^t p(\tau)\, I(t-\tau)\, d\tau \qquad (5.3.4)$$

Die Gestalt der Pulsfunktion des benutzten Linearbeschleunigers läßt sich in erster Näherung durch eine Dreieckfunktion

$$p(t) = \begin{cases} \frac{2t}{a} & , t \leq \frac{a}{2} \\ 2 - \frac{2t}{a} & , t \geq \frac{a}{2} \end{cases}$$

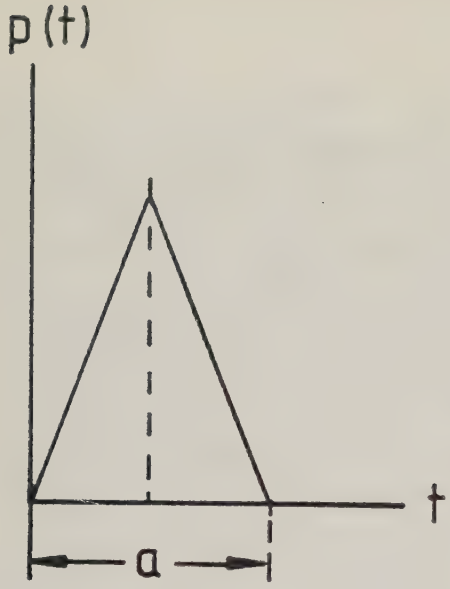


Abb. 5.11 Näherungsweiser Verlauf der Pulsfunktion des verwendeten Linearbeschleunigers

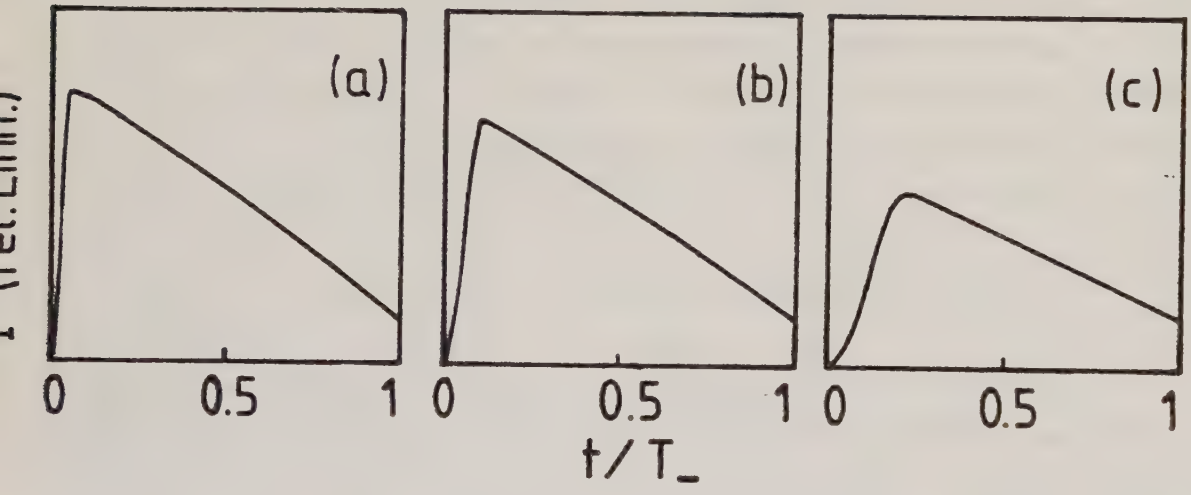


Abb. 5.12 Berechneter Einfluß der Pulsdauer a auf die Gestalt eines Stromsignals mit deutlicher Elektronenstromkomponente. a=2,5 ns (a), 5 ns (b), 10 ns (c)

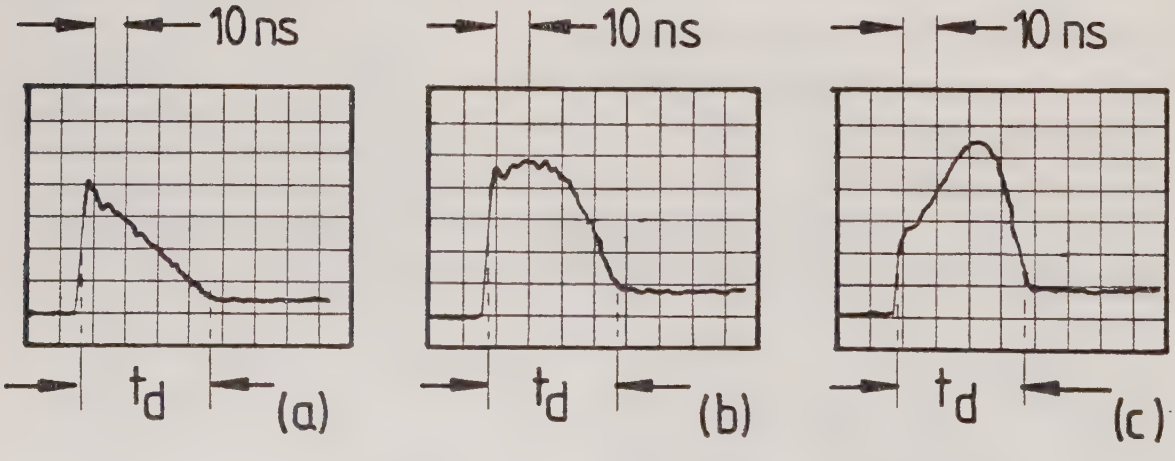


Abb. 5.13 Stromsignal mit deutlicher Elektronenkomponente in SF_6. p=25 Torr, d=0,82 cm, U=2499 V (a), 2550 V (b), 2606 V (c)

mit der Gesamtpulsdauer a beschreiben (Abb.5.11). Abb.5.12 zeigt den Einfluß unterschiedlicher Pulslängen auf die Gestalt eines Signals mit deutlicher Elektronenstromkomponente ($\alpha = \eta$).

Bei der Auswertung photographierter Oszillogramme wurde die Elektronendriftzeit ermittelt, in dem von der Mitte der Anstiegsflanke bis zum hinteren Knickpunkt (bzw. wegen der Verrundung bis zum Schnittpunkt der Tangenten) gemessen wurde (Abb.5.13). Die Elektronengeschwindigkeit in SF_6 war im beobachteten Feldstärkebereich (E/p = 120 bis 130 V $cm^{-1}Torr^{-1}$) praktisch konstant und betrug in guter Übereinstimmung mit /1.16/ $v_- = 2{,}1 \cdot 10^7$ cm s^{-1}.

Die im Rahmen dieser Arbeit berechneten Ströme für den Zeitbereich $0 \leq t \leq T_-$ wurden mit Gleichung (5.3.4) berechnet. Für I(t) wurde Gleichung (2.4.12) bzw. Gleichung (2.4.13) eingesetzt. α- und η-Werte wurden /1.14/ entnommen, und für v_- wurden eigene bzw. Daten aus /1.16/ verwendet. Für die Ionengeschwindigkeiten wurde $v_+ = v_n$ angenommen und eigene Meßergebnisse verwendet. Die Übertragungseigenschaften von Zelle und Meßkreis wurden bei den Berechnungen vernachlässigt.

5.4 Rekombinationsmessung

- Meßaufbau und Meßmethode -

Für die Bestimmung des Rekombinationskoeffizienten wurde die Clearing-Field-Methode verwendet (vgl. Abschnitt 2.3), da sie nicht die Kenntnis der Ionenbeweglichkeit voraussetzt und damit eine unabhängige Meßmethode darstellt.

Die Meßanordnung für die Clearing-Field-Methode zeigt Abb.5.14; die Positionen (1) bis (5) und (11) sind identisch mit denen der Abb. 5.5. Ein elektronischer Schalter (6) formte aus Gleichspannung einen rechteckförmigen Hochspannungsimpuls mit einer Anstiegszeit von ca. 20 µs, dessen Länge und zeitliche Verzögerung gegen den Bestrahlungspuls von einem Delay-Gate-Generator (7) eingestellt werden konnte.

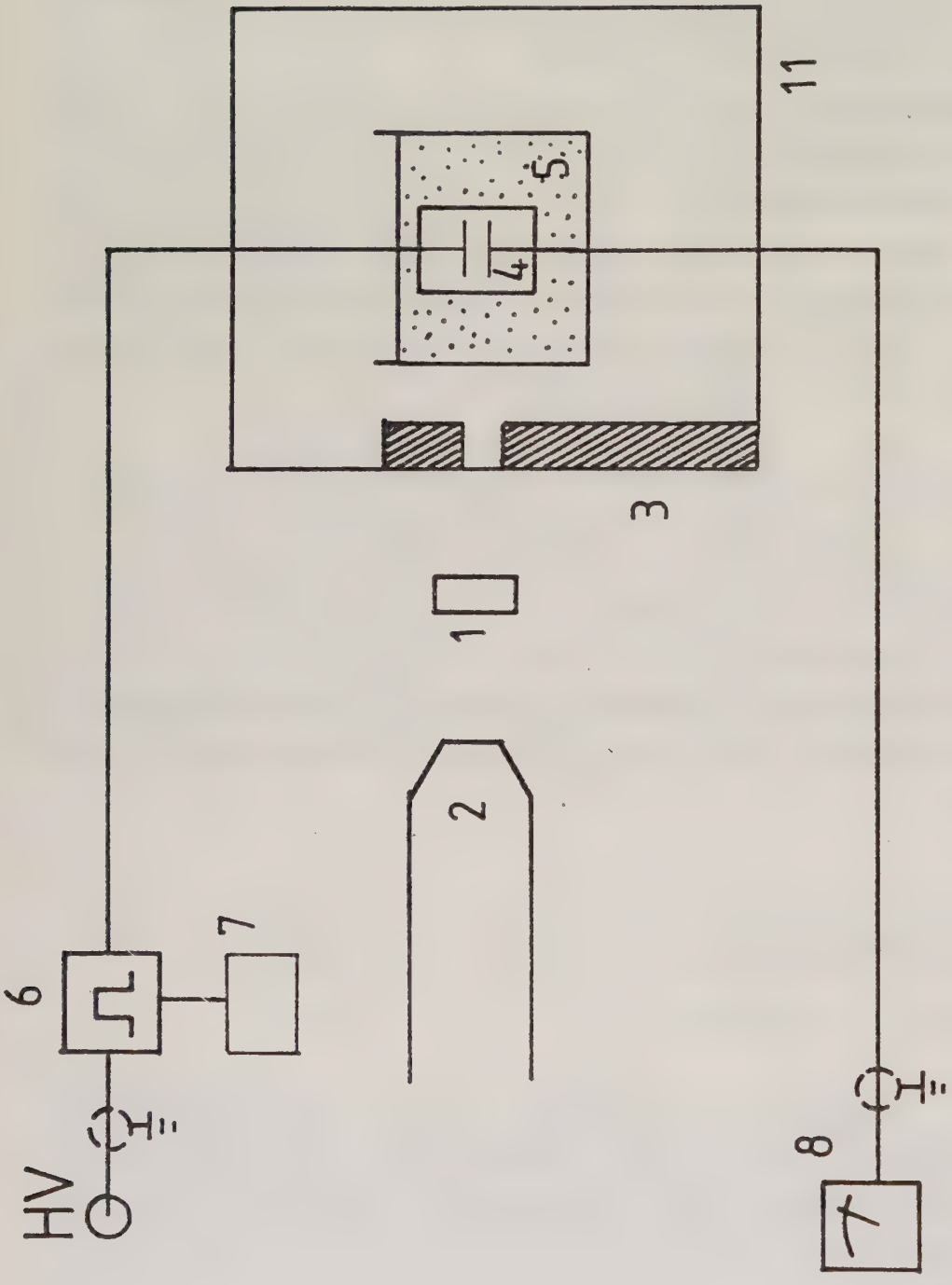


Abb. 5.14 Schema des Meßaufbaus für Rekombinationsmessungen
(übriger Versuchsaufbau vgl. Abb. 5.5)

Typische Verzögerungszeiten t_r lagen zwischen Null und einigen Millisekunden, die Länge des Hochspannungsimpulses lag zwischen 0,1 und 1 Sekunde. Die elektronischen Komponenten für (6) und (7) sind im Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung, Bereich Elektronik, entwickelt und gefertigt worden.

Die Ladungsträger, die innerhalb der Zeit t_r nicht rekombinierten, wurden durch den Spannungspuls aus dem Meßvolumen abgezogen und mit dem Elektrometer (8) (Kethley, Model 602) gemessen. Der Reziprokwert der Restladung wurde als Funktion von t_r und der Rekombinationskoeffizient k_r nach Gleichung (2.3.3) bestimmt (Abschnitt 2.3) (vgl. Abb.5.15). Im Falle höherer Ionenbeweglichkeiten darf die Möglichkeit nicht übersehen werden, daß die Ionen nicht nur aufgrund von Rekombination aus dem Meßvolumen verschwinden, sondern auch durch Diffusion zu den Elektrodenoberflächen. Diffusion aus dem Meßvolumen darf wegen der Schutzringanordnung ausgeschlossen werden, da wegen der homogenen Ionisierung des Meßzellenvolumens die Zahl der Ionen, die das Meßvolumen lateral verläßt, gleich der Zahl der Ionen ist, die von außen in das Meßvolumen hineinströmen

Gleichung (2.3.1) lautet unter Berücksichtigung der Diffusion für den Fall ebener Elektroden senkrecht zur x-Achse und homogener Ionisierung:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = - k_r n^2 + D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \qquad (5.4.1)$$

Solange nur ein kleiner Bruchteil der Ionen durch Volumenrekombination verschwindet, läßt sich ein Korrekturterm für k_r durch getrennte Betrachtung des Einflusses von Rekombination und Diffusion erhalten. McGOWAN /5.4/ berechnete näherungsweise:

$$k_r = k_{r_m} - \frac{1,13\sqrt{D}}{d \cdot \sqrt{t_r} \cdot n_o} \qquad (5.4.2)$$

(k_r: tatsächlicher, k_{r_m}: gemessener Rekombinationskoeffizient, d: Elektrodenabstand, n_o: anfängliche Ionendichte, D: Diffusionskoeffizient, t_r: Rekombinationszeit, d.h. Zeit zwischen Ende des Strahlpulses und Einschalten der Hochspannung).

Gleichung (5.4.2) gilt unter der Bedingung

$$t_r << \frac{1}{k_r n_o} \qquad (5.4.3a)$$

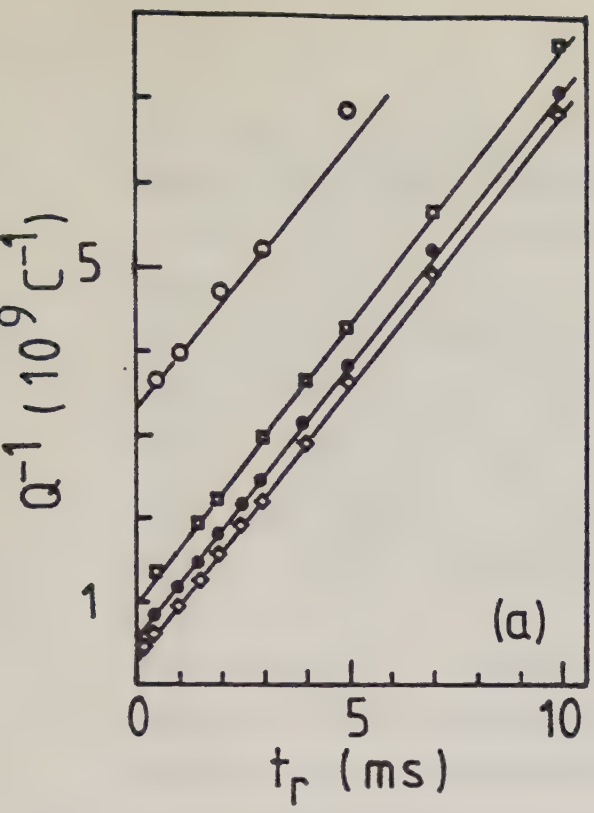
und

$$t_r << \frac{d^2}{D} \qquad (5.4.3b)$$

Während die zweite Bedingung bei den Experimenten stets erfüllt war, war n_o meist so groß, daß $t_r \approx \frac{1}{k_r n_o}$ war. Dennoch gibt Gleichung (5.4.2) immerhin eine Abschätzung des Einflusses der Diffusion. Je größer die Anfangsladungsträgerkonzentration, der Elektrodenabstand und die Rekombinationszeit (letzteres unter Beachtung von Gleichung (5.4.3a)), desto kleiner der Korrekturterm. Solange bei gleichen Rekombinationszeiten t_r unterschiedliche Anfangsladungsträgerkonzentrationen n_o den gleichen Rekombinationskoeffizienten k_{r_m} ergeben, ist weiterhin der Einfluß der Diffusion vernachlässigbar, und es gilt $k_r = k_{r_m}$. Praktisch bedeutet das Parallelität der Geraden in den $1/Q - t_r$-Darstellungen (Parameter Q_o). In SF_6 war dieses Verhalten im gesamten Druckbereich zu beobachten (Abb.5.15(a) und (b)). IN N_2O hing k_{r_m} bei hohen Drucken ebenfalls nicht von der Anfangsladung ab (Abb. 5.15(c)). Bei niedrigen Drucken ($p < 1$ bar) war jedoch ein deutlicher Einfluß der Anfangsladung sichtbar (Abb.5.15(d)). Nimmt man an, daß die Abhängigkeit des gemessenen Rekombinationskoeffizienten k_{r_m} von der Anfangsladungsträgerdichte n_o durch Gleichung(5.4.2) auch unter den gegebenen experimentellen Bedingungen qualitativ noch gültig ist, daß also näherungsweise gilt:

$$k_{r_m} = k_r + \frac{C}{n_o} = k_r + \frac{C'}{Q_o} \qquad (5.4.4)$$

dann muß k_{r_m} als Funktion von $1/Q_o$ eine Gerade ergeben. Das ist



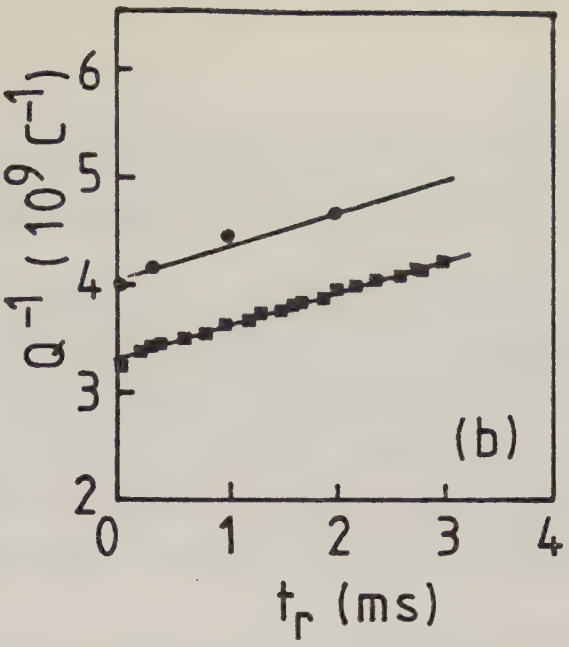
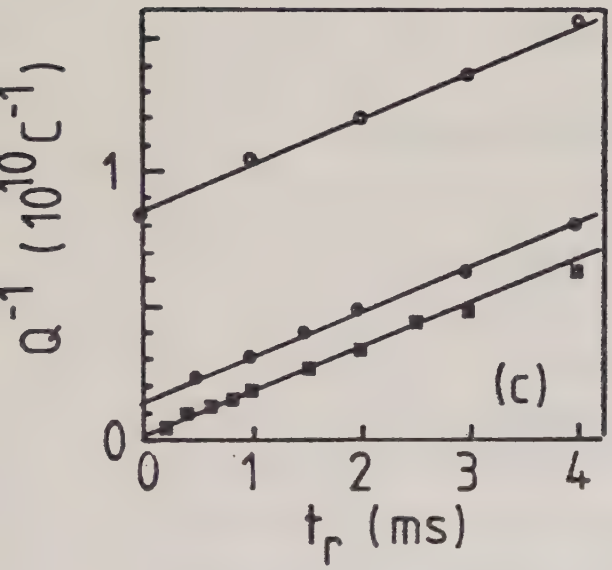
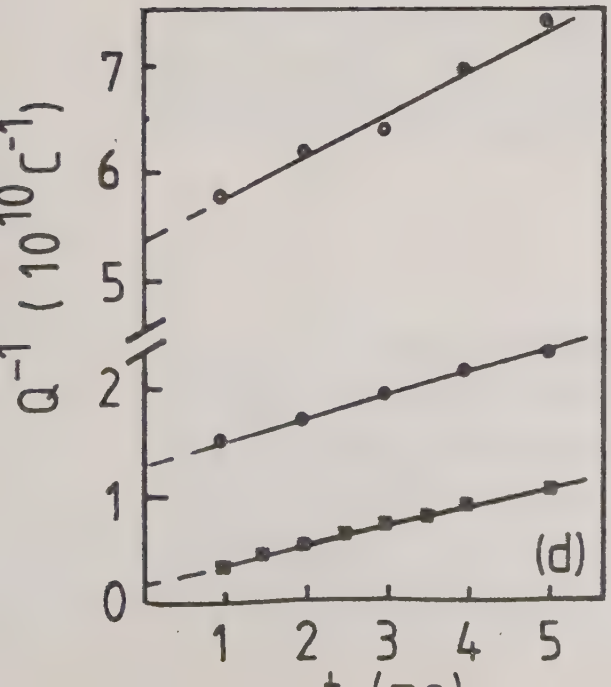
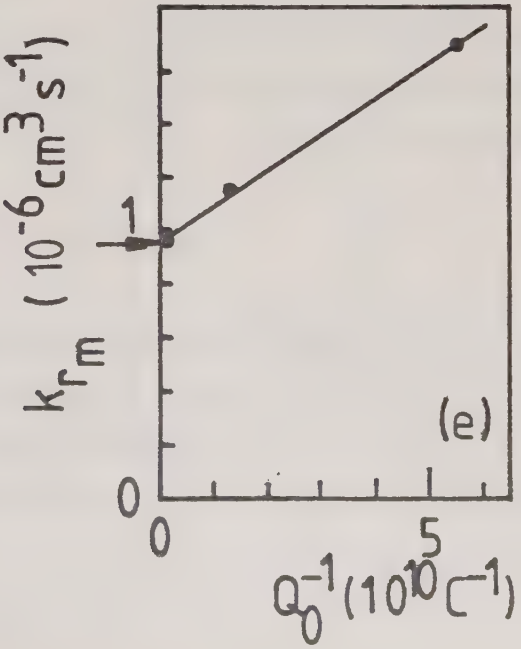


Abb. 5.15
Reziprokwert der Restladung Q als Funktion der Rekombinationszeit t_r. (a) Vier verschiedene Anfangsladungen Q_o, p=4 bar, SF_6; (b) zwei verschiedene Anfangsladungen, p=13 mbar, SF_6; (c) drei verschiedene Anfangsladungen Q_o, p=3 bar, N_2O; (d) drei verschiedene Anfangsladungen Q_o, p=0,3 bar, N_2O.
(e) Rekombinationskoeffizient k_{r_m} al Funktion der reziproken Anfangsladung Q_o in N_2O, p=0,3 bar







tatsächlich der Fall (Abb.5.15(e)). Extrapolation nach $1/Q_o = 0$ liefert dann den wahren Rekombinationskoeffizienten k_r.

Diese Überlegungen sind sicherlich in der Tendenz richtig, solange wenigstens $t_r \lesssim \frac{1}{k_r n_o}$ gilt. In der Praxis bedeutete das Rekombinationszeiten im Bereich einiger Millisekunden. Der gegenüber den Messungen in SF_6 auftretende Diffusionseinfluß in N_2O hing einerseits mit der benutzten Zelle (zu kleiner einstellbarer Elektrodenabstand), andererseits von der ca. doppelt so großen Ionenbeweglichkeit in N_2O ab.

Anfangsrekombinationseffekte, wie sie JÜTTING u.a. /5.5/ in höheren Druckbereichen ($p > 1$ bar) in Sauerstoff gemessen haben, spielten wegen der wesentlich höheren Anfangsionenkonzentration bei unseren Experimenten keine Rolle.

5.5 Messung des effektiven Ionisierungskoeffizienten $\frac{\alpha-\eta}{p}$

Wie im Abschnitt 2.4 aufgeführt, eignen sich zur Bestimmung des wirksamen Ionisierungskoeffizienten drei Verfahren:

a) Analyse des Stromverlaufs im Zeitbereich $0 \leq t \leq T_-$;
b) Vergleich der Ladungen Q/Q_o bei Variation des Elektrodenabstands d (Parameter E/p);
c) Analyse des Ionenstromverlaufs

Die Ionenstromsignale bzw. die Signale mit deutlicher Elektronenstromkomponente wurden mit dem in Abschnitt 5.3.1 beschriebenen Meßaufbau gewonnen. Die Ladungen wurden durch zeitliche Integration der Stromsignale I(t)

$$Q = \int_o^T I(t)\, dt$$

(T: Ionendriftzeit) direkt aus den Oszillogrammen erhalten (vgl. Abschnitt 2.4.b)). Im Rahmen dieser Arbeit wurden die meisten $\frac{\alpha-\eta}{p}$-Werte mit Gleichung (2.4.20) erhalten. Nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate erfolgte numerisch die Auswahl der α- und η-Werte, die

eine optimale Anpassung an die Meßpunkte boten. Abb.5.16 zeigt das Ergebnis einer derartigen Rechnung für eine Meßreihe mit Hexafluoropropen (C_3F_6). Statt Q/Q_o wurde mit $\ln (Q/Q_o)$ gerechnet. Dadurch konnte vermieden werden, daß Meßpunkte mit großem d(= höhere Gasverstärkung) übergewichtet wurden. Soweit möglich, wurden daneben E/p-Werte gesucht, für die die Elektronenstromkomponente eine Dreiecksgestalt annahm, d.h. $\alpha = \eta$ (vgl. Abb.2.4). Dieser Feldstärkebereich ist bereits bei relativ geringen Drucken sehr eng begrenzt (vgl. Abb.5.17). Der Übergang von $\alpha < \eta$ zu $\alpha > \eta$ findet innerhalb einer Feldstärkeveränderung von weniger als 2% statt. Bei höheren Drucken wird dieser Bereich noch kleiner. Mit den in Abschnitt 2.4.a) genannten Einschränkungen ist eine weitergehende Analyse der Elektronenstromkomponente auch im benachbarten E/p-Bereich möglich. Die Bestimmung von $(\alpha - \eta)$ aus Q/Q_o-Messungen wurde jedoch vorgezogen, da es sich um eine unabhängige Meßmethode handelt, die nicht auf die Kenntnis der Ionen- und Elektronengeschwindigkeit angewiesen ist (im Gegensatz zur Analyse der Ströme im Zeitbereich $0 \leq t \leq T_-$ (vgl. Gleichung (2.4.12). Gerade die Bestimmung der Elektronengeschwindigkeit kann aber in bestimmten Fällen unmöglich werden (vgl. Abb.2.5 bis 2.7).

Um die Meßanordnung und die Auswertungsmethode zu prüfen, wurden die Elektronenstromkomponenten in Argon aufgenommen (Abb.5.18). Abbildung 5.19 zeigt die daraus ermittelten Ionisierungskoeffizienten α im Vergleich zu Literaturwerten. Die Auswertung erfolgte wegen der geringen Ionenstromkomponente nach Gleichung (2.4.9). Es wurde eine Kurvenschar mit eng beieinanderliegenden α-Werten berechnet. Die Kurve, deren Verlauf beste Übereinstimmung mit dem Oszillogramm ergab, lieferte den betreffenden α-Wert. Einige Messungen in SF_6 wurden auch nach dem in Abschnitt 2.4.c)genannten Verfahren durchgeführt. Abbildung 5.20 zeigt Ionenströme in SF_6 ($\alpha > \eta$).

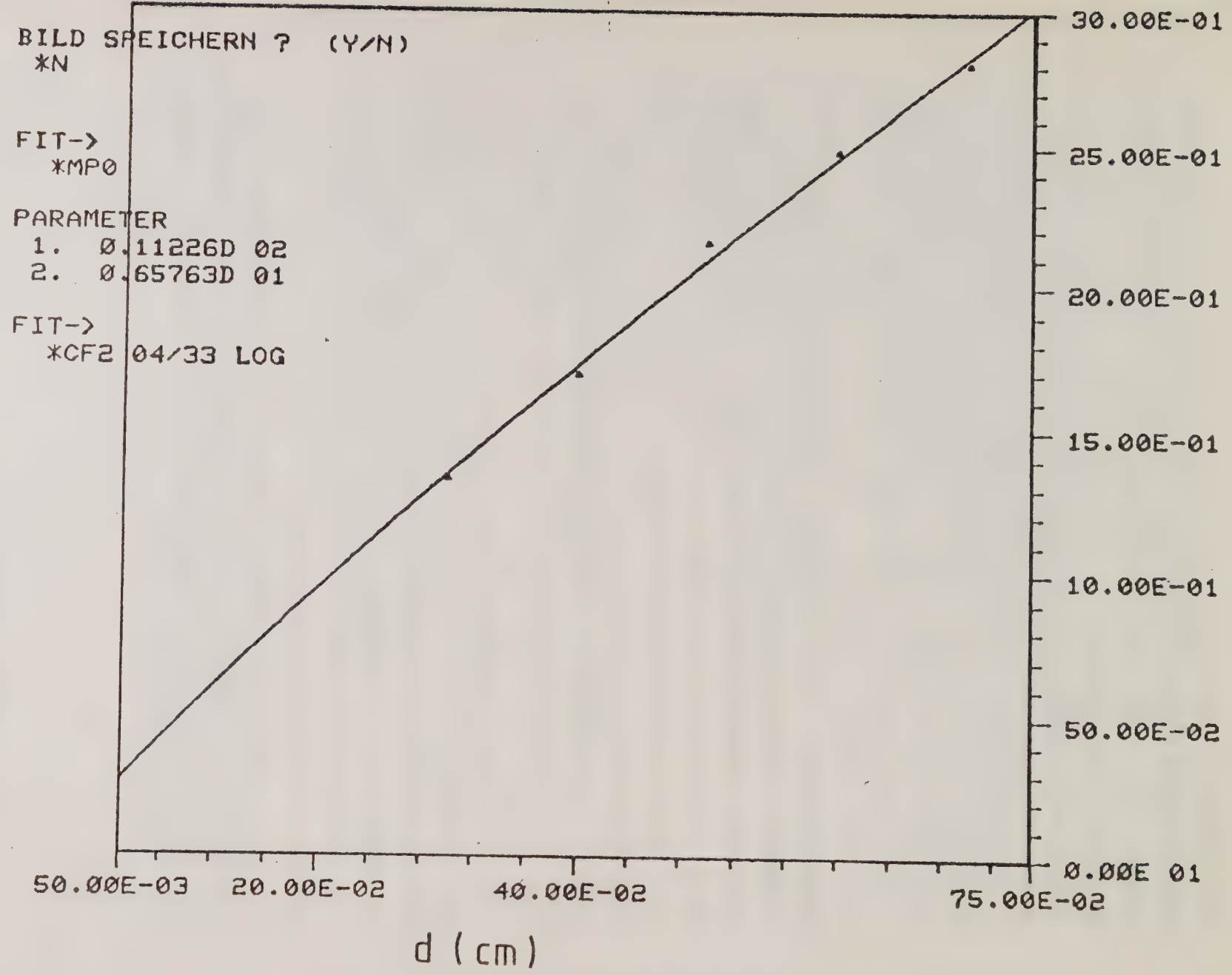


Abb. 5.16 $\ln(Q/Q_0)$ als Funktion des Elektrodenabstands d in C_3F_6. p=50 Torr, E/p=100 $Vcm^{-1}Torr^{-1}$

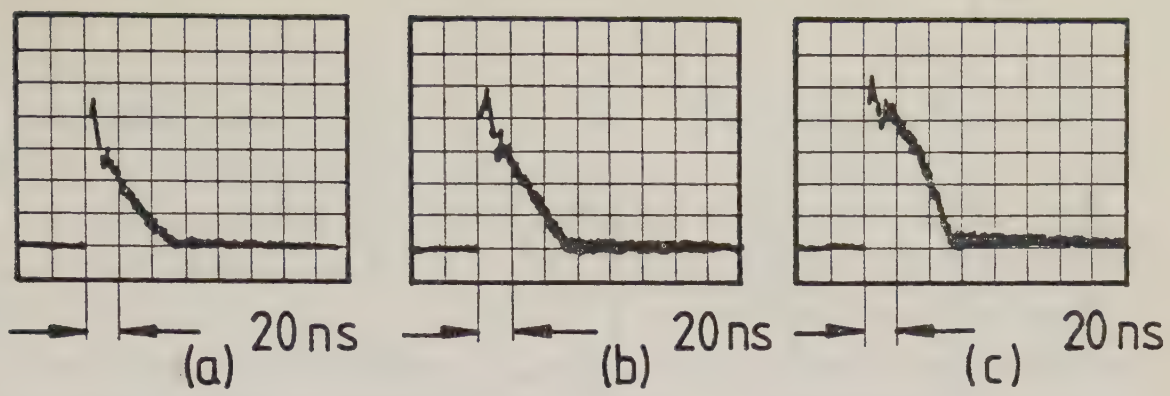


Abb. 5.17 Elektronenstromkomponente in C_3F_6 im kritischen Feldstärkebereich. p=100 Torr, d=0,8 cm, E/p=93,1 $Vcm^{-1}Torr^{-1}$, $\alpha < \eta$ (a); E/p=93,8 $Vcm^{-1}Torr^{-1}$, $\alpha = \eta$ (b); E/p=94,8 $Vcm^{-1}Torr^{-1}$, $\alpha > \eta$ (c)

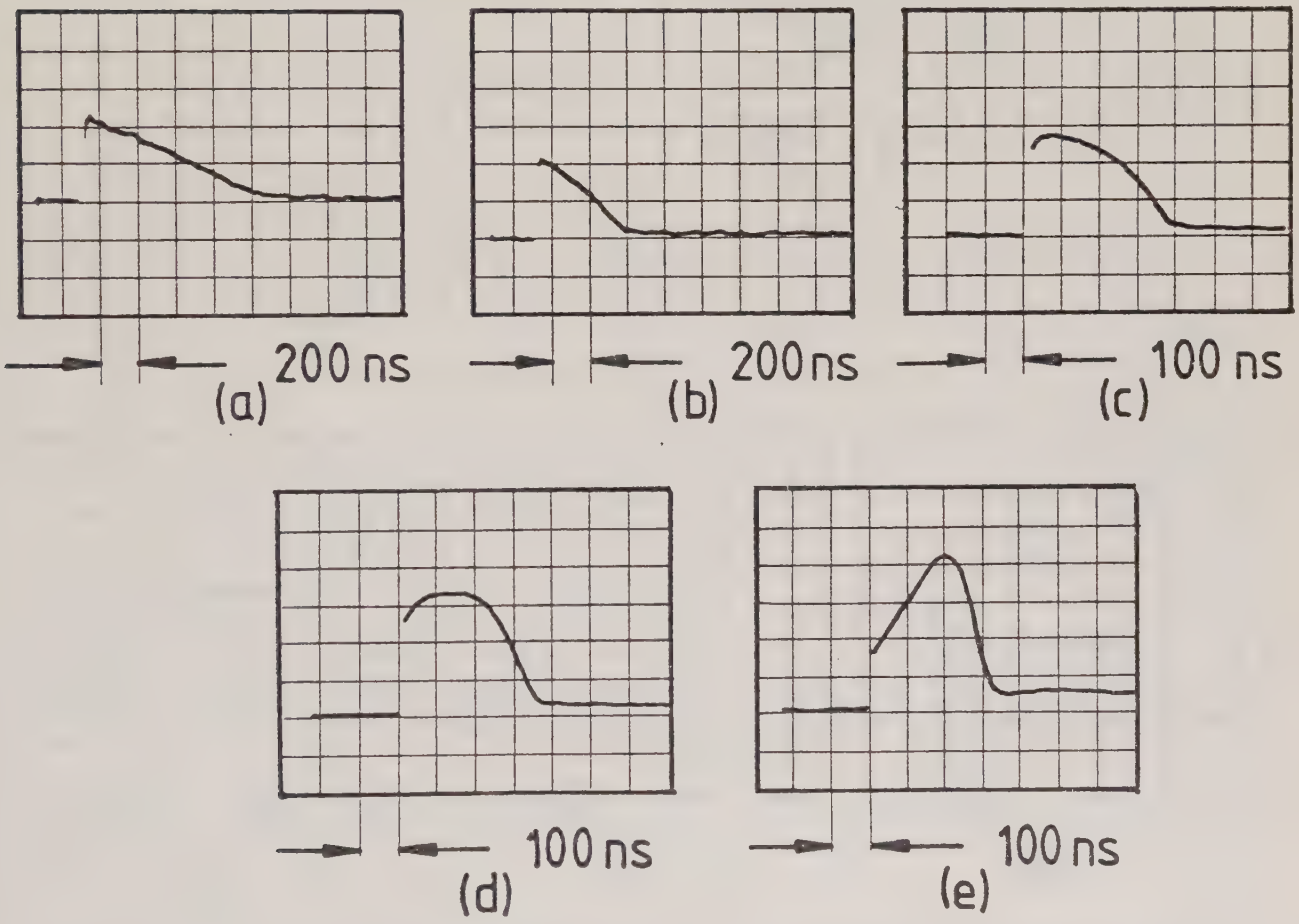


Abb. 5.18 Elektronenstromkomponente in Argon. p=95 Torr, d=1,05 c E/p=2,9 $Vcm^{-1}Torr^{-1}$ (a); E/p=10,0 $Vcm^{-1}Torr^{-1}$ (b); E/p=12,0 $Vcm^{-1}Torr^{-1}$ (c); E/p=13,2 $Vcm^{-1}Torr^{-1}$ (d); E/p=15,5 $Vcm^{-1}Torr^{-1}$ (e)

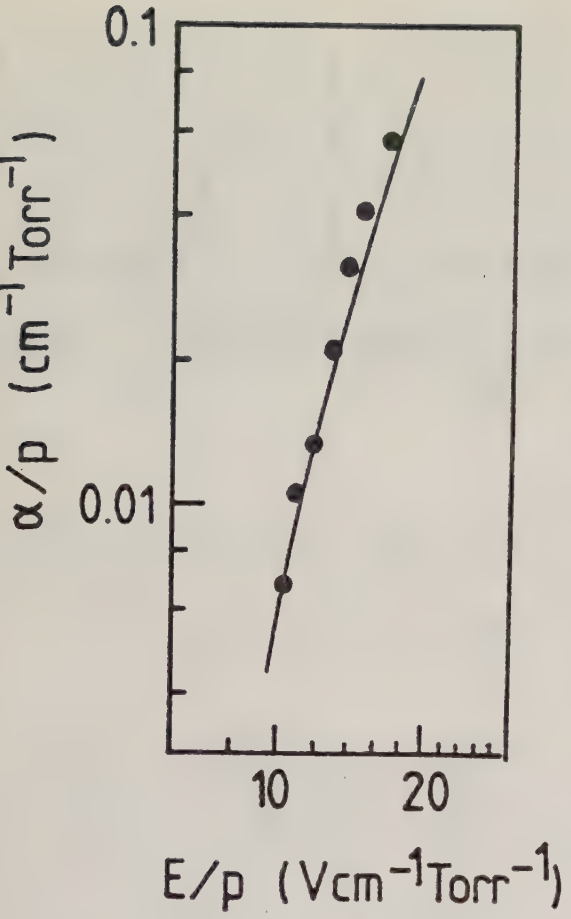


Abb. 5.19
Ionisierungskoeffizient α/p als Funktion von E/p in Argon. o aus der Analyse der Elektronenstromkomponenten (Abb. 5.18) erhaltene Ergebnisse, —— Literaturwerte aus /3.13/

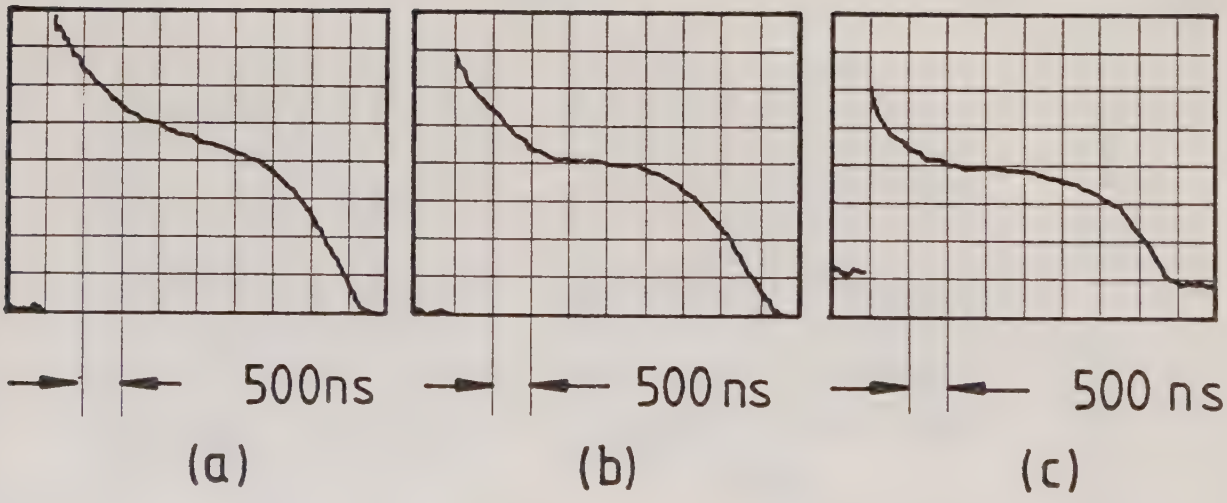


Abb. 5.20 Ionenströme in SF_6, p=40,5 Torr, d=0,3 cm, E/p=130,0 $Vcm^{-1}Torr^{-1}$ (a); E/p=133,2 $Vcm^{-1}Torr^{-1}$ (b); E/p=136,3 $Vcm^{-1}Torr^{-1}$

5.6 Nilfit-Programm

Das Angleichen der Q/Q_o- bzw. $\ln(Q/Q_o)$-Meßdaten an Gleichung (2.4.20) zur Bestimmung der Parameter α und η erfolgte mit Hilfe des NILFIT-Programms /5.6/. NILFIT ist ein interaktives Programm-System, das Meßpunkte durch Modellkurven angleicht, die nichtlinear von den zu bestimmenden Kurvenparametern abhängen. Diese Ansatzfunktionen müssen programmiert werden und können während des Ablaufs beliebig ausgewählt werden. Das Angleichen erfolgt mit verschiedenen Methoden zur Minimierung nichtlinearer Funktionen, die im Dialog gewechselt werden können.

Der Dialog bietet folgende Möglichkeiten: interaktive Veränderung der Meßdaten, interaktive Steuerung der Minimierung, optische Ausgabe an einem graphischen Sichtgerät zum Vergleich von Ergebnissen. Neben dem Anpassen von Modellfunktionen an Meßwerte zur Bestimmung der Parameter ist auch die Berechnung und optische Ausgabe von Kurvenverläufen durch Vorgabe der Parameter bei gewählter Modellfunktion möglich. Auf diesem Weg sind sämtliche Berechnungen der Stromverläufe für den Zeitbereich $0 \leq t \leq T_-$ nach Gleichung (2.4.12) bzw. Gleichung (2.4.13) in Verbindung mit Gleichung (5.3.4) durchgeführt worden.

6. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

6.1 Beweglichkeitsmessungen

6.1.1 Ionenbeweglichkeit in gasförmigem SF_6

Die Beweglichkeit der Ionen wurde nach Gleichung (2.2.7) aus der Driftzeit bestimmt (vgl. auch Abschnitt 5.3). Dazu wurden bei jedem Druck mindestens 6 bis 10 Oszillogramme im unteren Feldstärkebereich aufgenommen. Da die Oszillogramme der Ionenstromsignale im wesentlichen nur einen linearen Abfall zeigten (s.Abb.5.9), wurde bei der Auswertung davon ausgegangen, daß positive und negative Ionen die gleiche Beweglichkeit haben:

$$K_+ \approx K_n$$

Daß diese Annahme nicht unvernünftig ist, zeigt auch der Vergleich mit den Rekombinationskoeffizienten (vgl.Abschnitt 6.2).

Das Auftragen der Driftgeschwindigkeit gegen die Feldstärke (Abb.6.1) ergab im unteren Feldstärkebereich stets eine Gerade mit der Steigung K (s.Gleichung(2.2.1)).

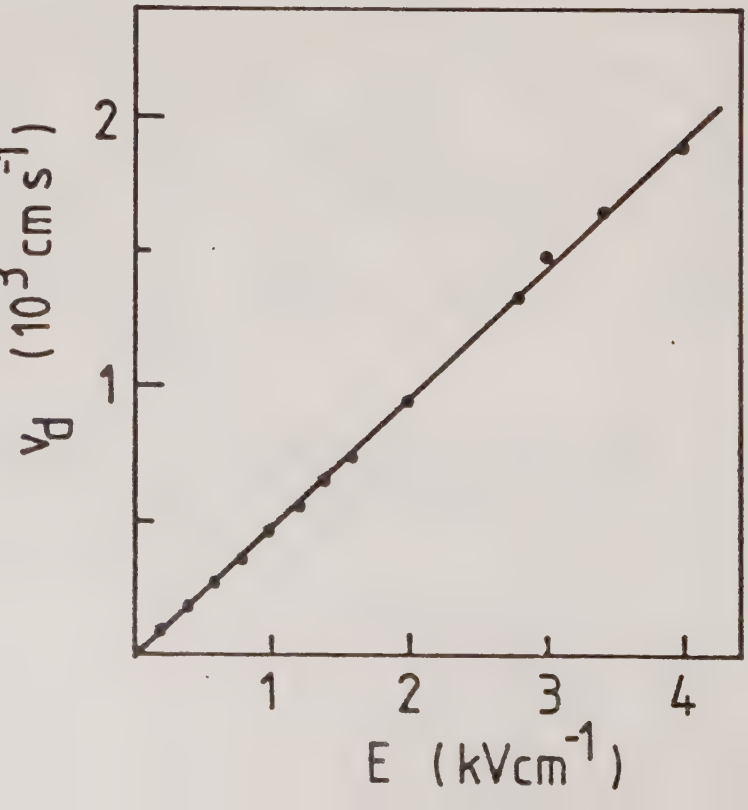


Abb.6.1
Driftgeschwindigkeit v_d als Funktion der Feldstärke E in SF_6.
p = 1,15 bar,
d = 0,5 cm

Abbildung 6.2(a) zeigt die Beweglichkeit als Funktion des Druckes bzw. der Dichte. In Abbildung 6.3 ist die Beweglichkeit als Funktion der Temperatur aufgetragen (Parameter: Dichte). Abbildung 6.4 zeigt die Beweglichkeit von Ionen als Funktion der Feldstärke im Vergleich zu den Daten anderer Autoren. Wegen der Unsicherheit der Beweglichkeitsdaten der negativen Ionen oberhalb der kritischen Feldstärke /1.18/ sind in diesem Bereich nur die Beweglichkeitswerte der positiven Ionen eingetragen.

Wie aus Abbildung 6.2(a) ersichtlich, folgen die Beweglichkeitswerte nur bis ca. 1,5 bar der von den theoretischen Modellen geforderten reziproken Dichteabhängigkeit. Das kann nur bedeuten, daß sich in höheren Druckbereichen die Natur der Ionen verändert. Trägt man die auf den Druck reduzierte Beweglichkeit (bei Raumtemperatur)

$$K_o = \frac{K}{p} \qquad (6.1.1)$$

(p: Gasdruck in bar)

gegen den Gasdruck auf (Abbildung 6.5) und vergleicht sie mit den Daten von PATTERSON /1.17/, so fällt auf, daß K_o oberhalb von ca. 1,5 bar kontinuierlich abnimmt. Dabei werden die Beweglichkeitswerte von SF_6^-, $SF_6^-(SF_6)$ bis $SF_6^-(SF_6)_2$ durchlaufen und erheblich unterschritten. Das legt die Vermutung nahe, daß in diesem Druckbereich die Dichte so hoch ist, daß kollektive Effekte, die im Niederdruckbereich vernachlässigt werden können, eine Rolle spielen. Eine einfache Berechnung von K nach der LANGEVIN-Theorie (Gleichung (3.1.5)) zeigt zwar auch eine leichte Abweichung von der 1/p-Abhängigkeit (Abbildung 6.2(a)), jedoch rührt dies nur von Abweichungen von der Druck/Dichte-Korrelation für $p \gtrsim 5$ bar in SF_6 her und kann den steileren Abfall nicht erklären. Abgesehen davon sind die LANGEVIN-Werte im unteren Druckbereich um ca. 50% zu hoch.

Gute Übereinstimmung der Meßergebnisse im unteren Druckbereich ($p \lesssim 1$ bar) besteht mit der Theorie von VIEHLAND und MASON (Gleichung 3.1.32)) und dem von PATTERSON vorgeschlagenen 12-6-4-Potential. Die Parameter sind:

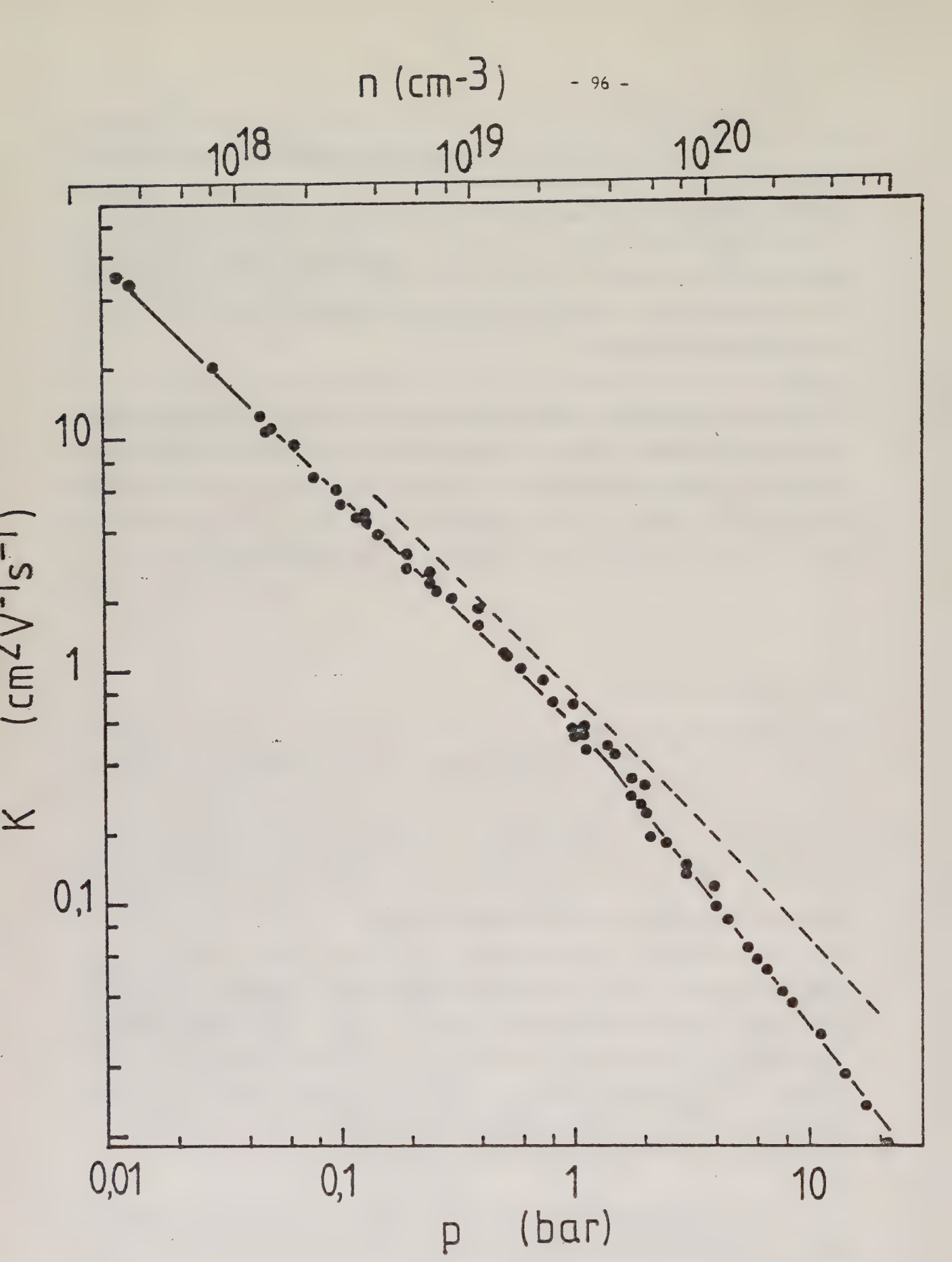


Abb. 6.2 (a) Ionenbeweglichkeit K als Funktion des Druckes p bzw. der Zahlendichte n in SF_6.
--- berechnet nach LANGEVIN (Gl. (3.1.5) und Gl. (3.1.6))

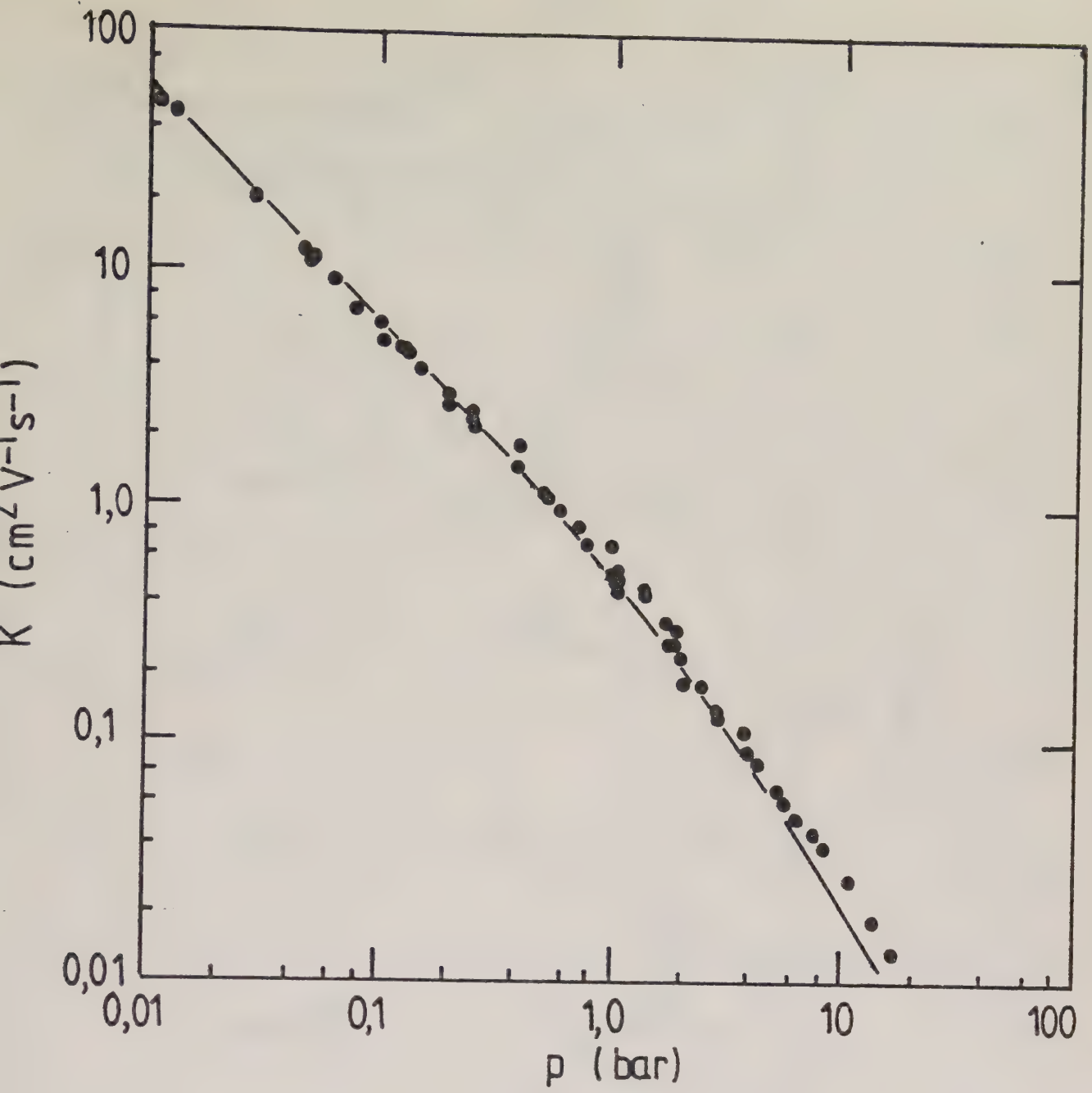


Abb. 6.2 (b) Ionenbeweglichkeit K als Funktion des Druckes p in SF_6. ——— berechnet nach der Theorie von VIEHLAND und MASON unter Berücksichtigung von Cluster-Bildung

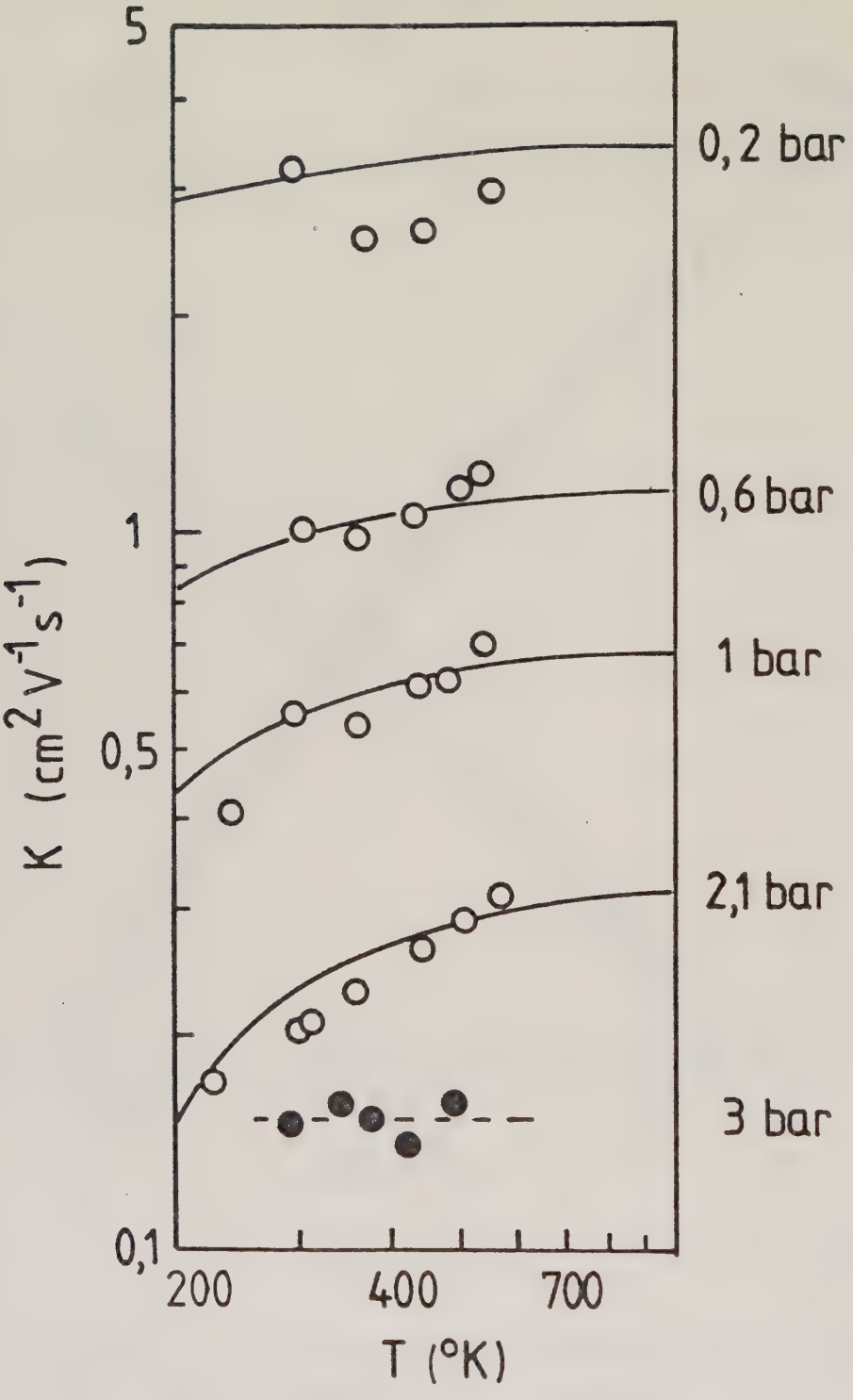


Abb. 6.3 Ionenbeweglichkeit K als Funktion der Temperatur T in SF_6. Parameter: Druck bei 296 K. Die entsprechenden Zahlendichten sind: 0,2 bar - $0{,}5\times10^{19}$ cm^{-3}, 0,6 bar - $1{,}5\times10^{19}$cm^{-3}, 1 bar - $2{,}5\times10^{19}$cm^{-3}, 2,1 bar - $5{,}2\times10^{19}$ cm^{-3}. ——— berechnet nach der Theorie von VIEHLAND und MASON unter Berücksichtigung von Cluster-Bildung

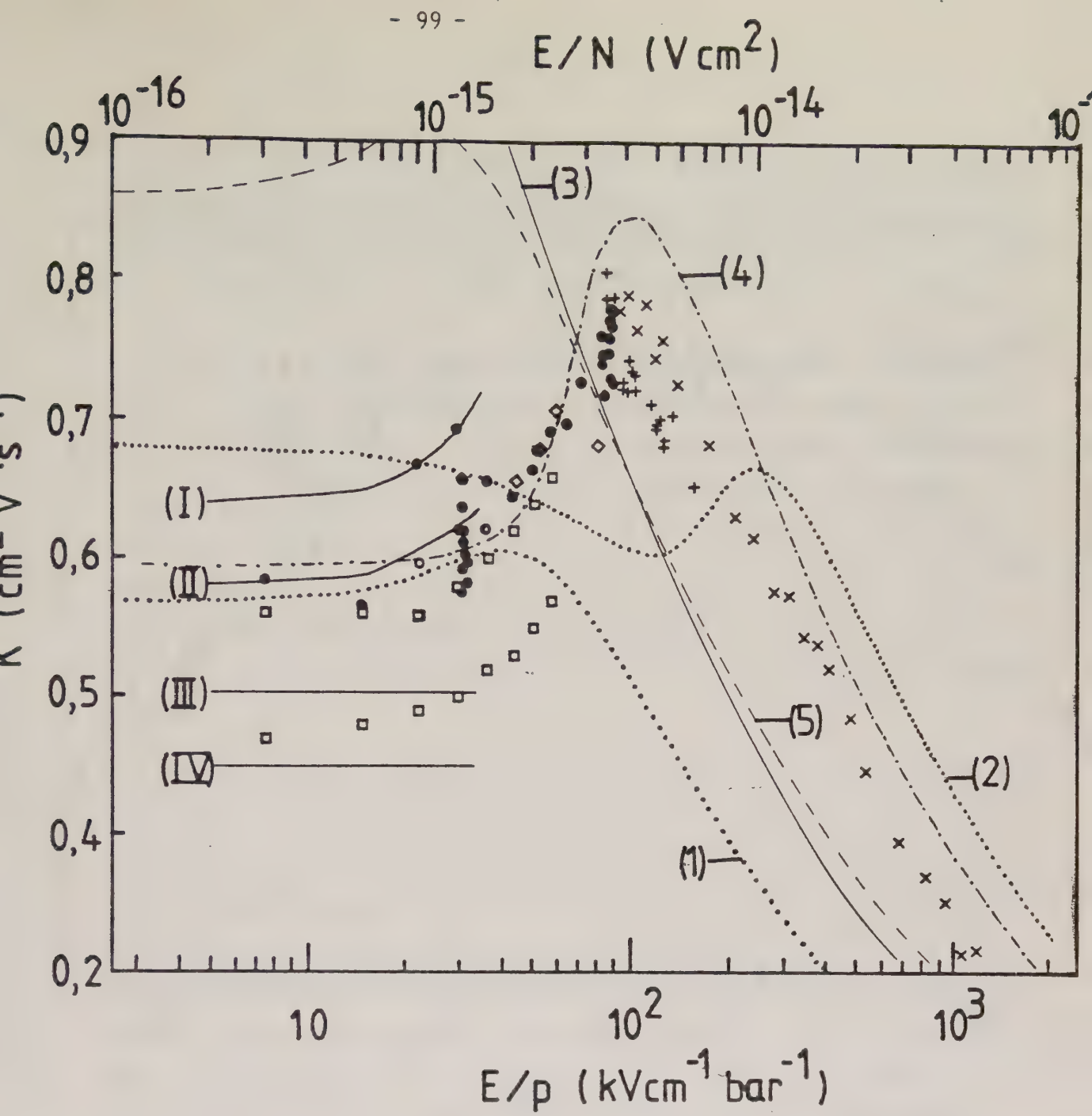


Abb. 6.4

Ionenbeweglichkeit in SF_6 als Funktion von E/p bzw E/n.
—— Patterson /1.17/, (I) SF_5^-, (II) SF_6^-, (III) $SF_6^-(SF_6)$, (IV) $SF_6^-(SF_6)_2$, p≤5 mbar; × Urquijo-Carmona /1.16/, p≤3 mbar; + Aschwanden /1.18/, p≤14 mbar; □ Naidu /1.19/,p≤8 mbar; ◇ Crichton /1.20/, p=0,16...3,95 bar; ● eigene Werte, p=67...670 mbar.

(1) berechnet mit 12-6-4-Potential nach PATTERSON /1.17/ mit γ=0,637, D_{12}=5,5 Å, ε=0,056 eV; (2) γ=0,637, D_{12}=2,5 Å, ε=1,22 eV; (3) 12-4-Potential, D_{12}=5,5 Å, ε=0,019 eV; (4) 12-4-Potential, und r_m unabhängig voneinander festgelegt: ε=0,3 eV, r_m=3,6 Å; (5) 8-6-4-Potential, γ=0,637, D_{12}=5,5 Å, ε=0,056 eV

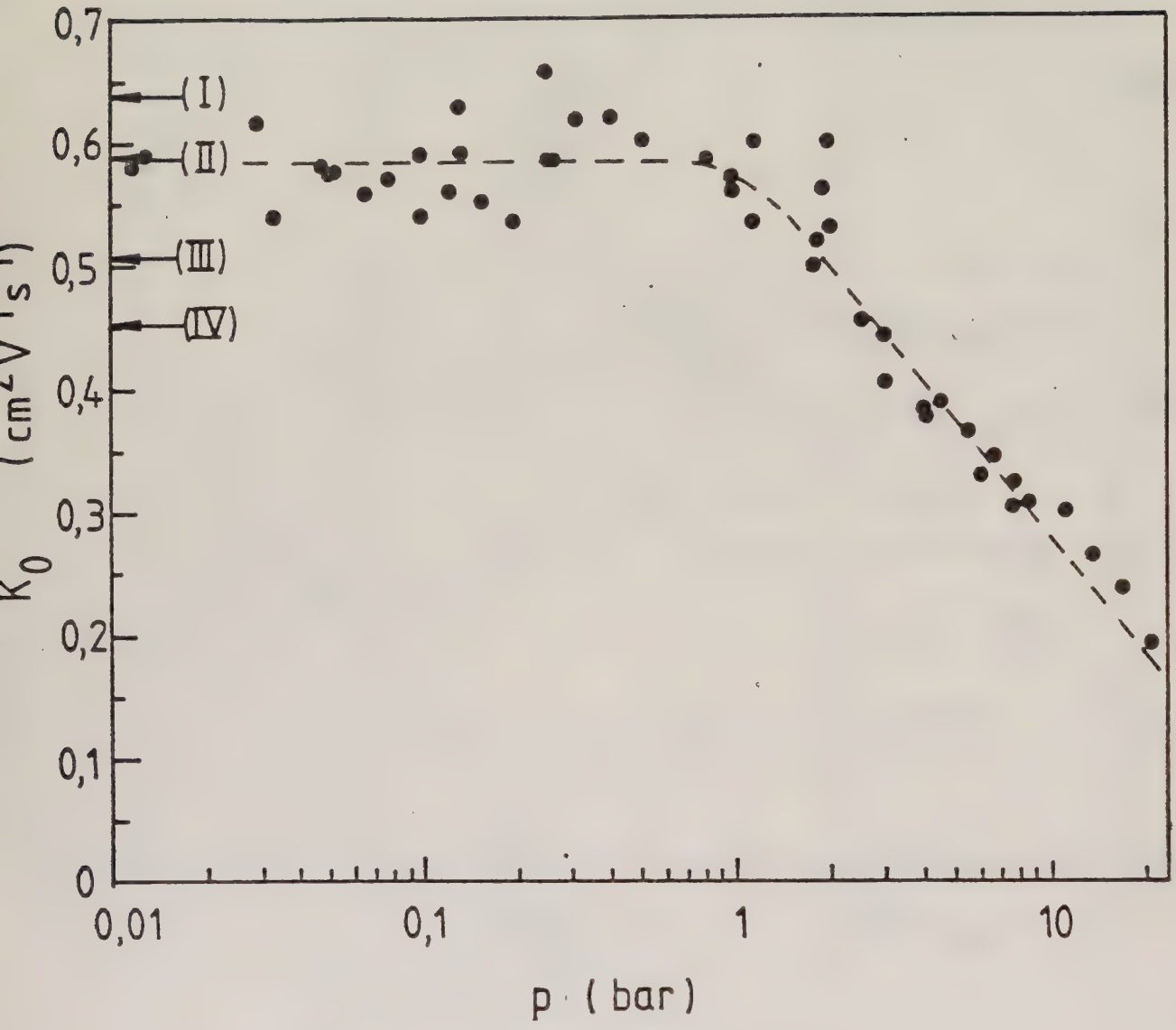


Abb. 6.5 Reduzierte Ionenbeweglichkeit K_o als Funktion des Druckes p. Zum Vergleich Daten von PATTERSON /1.17/ bei p≤5mbar. Die Beweglichkeiten gehören zu folgenden Ionen: (I) SF_5^-, (II) SF_6^-, (III) $SF_6^-(SF_6)$, (IV) $SF_6^-(SF_6)$. • eigene Werte

$\gamma = 0,637$; $r_m = 2^{1/6} D_{12}$, $D_{12} = 5,51 \cdot 10^{-8}$cm ist der Durchmesser des SF_6-Moleküls bzw. der Abstand, bei dem sich SF_6-Ionen und SF_6-Molekül berühren; $\epsilon = 0,056$ eV wird aus der Beziehung (3.1.26a) mit $\alpha = 6,2 \cdot 10^{-24}$cm^3 /6.1/ erhalten.

Da die Theorie für den gesamten Druckbereich eine p^{-1}-Abhängigkeit vorhersagt, weichen die berechneten Werte im Bereich $p > 1,5$ bar von den gemessenen Daten ebenfalls ab. Setzt man dieses Potential jedoch in das Cluster-Modell von BLOOM und MARGENAU (Gleichung 3.1.41)) ein, so ergibt sich oberhalb von 1 bar bereits ein spürbares Einsetzen des Cluster-Prozesses (Abb.6.6). Die in Abbildung 6.2(b)eingezeichnete gerechnete Beweglichkeitskurve ergibt sich aus der Theorie von VIEHLANDund MASON (Gleichung 3.1.32). Die Bildung von Clustern vergrößert jedoch m und $\sigma = \Omega^{(1,1)*}\pi r_m^2$ zu den effektiven Größen

$$m_{eff} = (N_B + 1)m, \qquad \sigma_{eff} = (N_B + 1)\sigma \qquad (6.1.2)$$

die in Gleichung (3.1.32) eingesetzt werden. m wird dabei mit der Masse des SF_6-Moleküls ($m = 2,42 \cdot 10^{-22}$g) angesetzt. Dieser Ansatz stellt in gewisser Hinsicht eine grobe Vereinfachung dar. Es ist kaum vorstellbar, daß durch Cluster-Bildung das Wechselwirkungspotential zwischen Ionen und Molekülen unbeeinflußt bleibt. Damit würde sich aber ϵ und r_m sowie γ in Gleichung (3.1.26) ändern und somit natürlich auch $\Omega^{(1,1)*}$. Dennoch liefert dieser Ansatz befriedigende Übereinstimmung mit den gemessenen Werten, insbesondere, was den Einsatz der Cluster-Bildung und der damit verbundenen Abweichung von der reziproken Dichteabhängigkeit oberhalb 1 bar anbelangt. Die Abweichung im höheren Druckbereich kann damit zusammenhängen, daß aus geometrischen Gründen der Cluster-Aufbau nicht in dem durch Gleichung (3.1.41) beschriebenen Maße voranschreitet. Die Möglichkeit energetisch bevorzugter Cluster-Formationen wird in dem Ansatz von BLOOM und MARGENAU nicht berücksichtigt. Auch ist kaum vorstellbar, daß bei genügend hohen Dichten beliebig große Cluster gebildet werden können, wie es durch Gleichung (3.1.41) beschrieben wird.

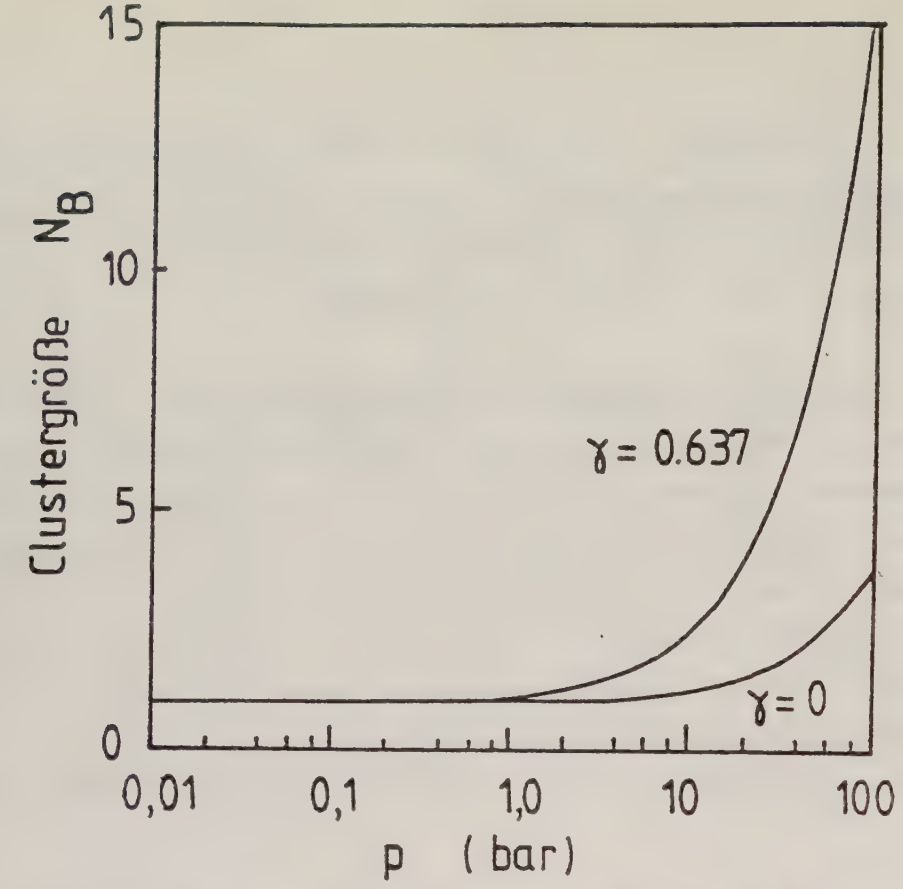


Abb. 6.6 Clustergröße als Funktion des Druckes p, berechnet nach dem Modell von BLOOM und MARGENAU mit einem 12-6-4-Potential

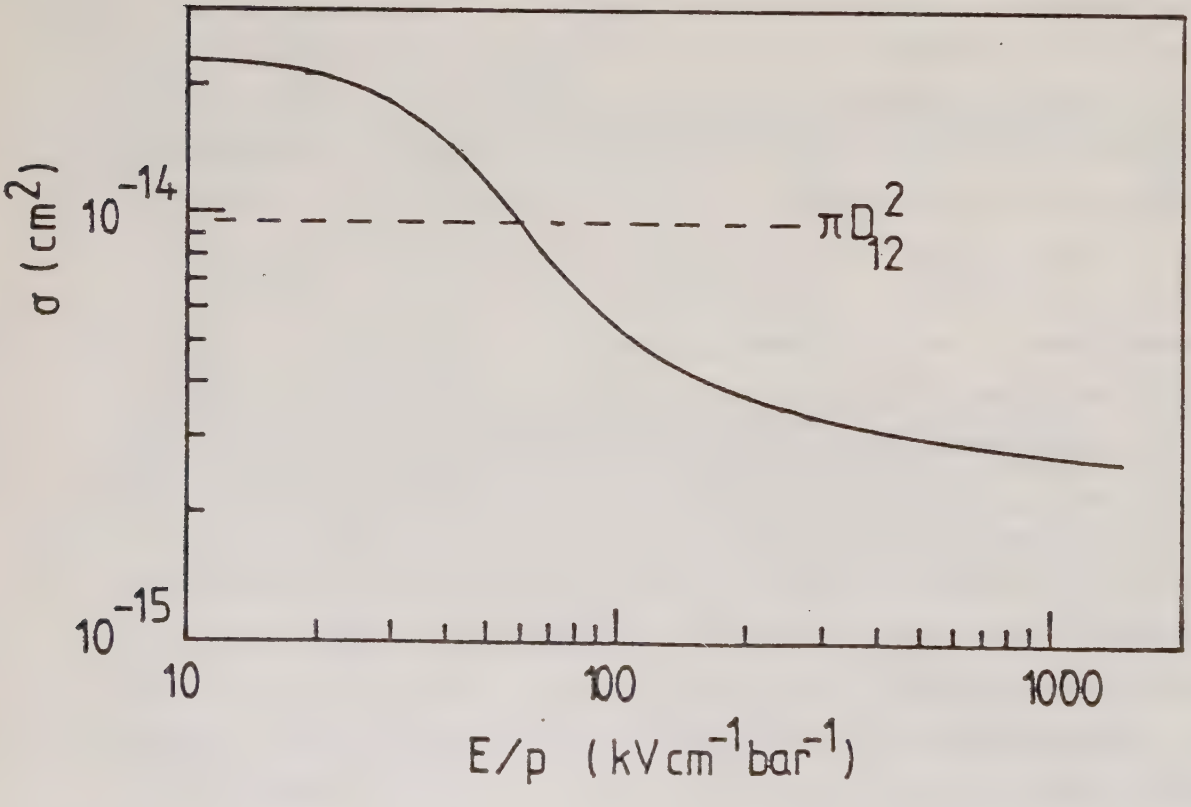


Abb. 6.7 Effektiver Wirkungsquerschnitt $\sigma = \pi r_m^2 \Omega^{(1,1)*}$ als Funktion von E/p; – – – gaskinetischer Wirkungsquerschnitt πD_{12}^2

Eine befriedigende Übereinstimmung mit den Meßdaten ergibt sich auch aus der Vorstellung labiler Cluster, wie sie durch Gleichung (3.1.49) beschrieben wird, wenn $x = 0,35$ und $\nu_1 \tau_{Cl} = 0,14$ bar^{-1} gesetzt wird. Auch das kann als weiterer Hinweis auf die Cluster-Bildung interpretiert werden.

Die durch Gleichung (3.1.31) bzw. Gleichung (3.1.32) gegebene Temperaturabhängigkeit ist relativ schwach und nicht von der Dichte abhängig. Die gemessene Temperaturabhängigkeit (Abb.6.3) zeigt jedoch mit anwachsender Dichte zunächst einen zunehmenden Temperaturgradienten. Das erscheint insofern plausibel, als bei niedrigen Drukken die Cluster-Bildung vernachlässigbar ist und somit nur die durch Gleichung (3.1.31) bzw. Gleichung (3.1.32) gegebene Temperaturabhängigkeit wirksam wird. In dem Maße, wie durch zunehmende Dichte die Cluster-Bildung ausgeprägter wird, muß bei Temperaturzunahme auch das Aufbrechen der Cluster (wegen Gleichung (3.1.35)) ins Gewicht fallen. Dieser Mechanismus scheint aber nur im Druckbereich unterhalb 3 bar wirksam zu sein; bei 3 bar ist die Beweglichkeit wieder temperaturunabhängig. Dieser Effekt läßt sich mit dem bisher entworfenen Bild nicht erklären. Bis 2,1 bar liefert die Theorie von VIEHLAND und MASON mit Berücksichtigung von Cluster-Bildung jedoch brauchbare Übereinstimmung mit den Meßwerten (Abb.6.3).

Das statistische Cluster-Modell (Gleichung (3.1.39)) sagt zwar auch eine Zunahme der Beweglichkeit für steigende Temperaturen voraus, doch ist die geforderte Temperaturabhängigkeit für alle Dichten dieselbe. Daher stellt dieser Ansatz keine adäquate Beschreibung der beobachteten Verhältnisse dar.

Wie bereits im Abschnitt 2.2 und am Anfang dieses Kapitels gesagt, ist eine Identifizierung der Ionen bei der im Rahmen dieser Arbeit angewandten Meßmethode nicht möglich. Die etwa gleiche Beweglichkeit positiver und negativer Ionen deckt sich (vgl. Abb.6.4 und 6.5) für $p < 1$ bar jedoch weitgehend mit den von PATTERSON für SF_6^--Ionen ermittelten Werten. Die von PATTERSON auch bei niedrigen Drucken nachgewiesenen stabilen Cluster konnten nicht beobachtet werden, lediglich das bereits oben angeführte kontinuierliche Absinken der Be-

weglichkeit mit zunehmendem Druck. Da die Beweglichkeitswerte anderer Autoren im wesentlichen auch auf dem SF_6^- Ast liegen - oberhalb 60 kV/cm bar findet wahrscheinlich eine Umlagerung zu SF_5^- statt/6.2/ - soll die Diskussion der Feldstärkeabhängigkeit der Beweglichkeit anhand der theoretischen Modelle auf die Wechselwirkung SF_6 - Ion - SF_6 - Molekül beschränkt bleiben. Da alle Daten in Abbildung 6.4 außer einem Wert von CRICHTON bei Drucken unterhalb 1 bar gewonnen wurden, wird der Einfachheit halber auch der Cluster-Effekt vernachlässigt.

Die Berechnung der Beweglichkeit als Funktion der Feldstärke wurde auf folgendem Wege vorgenommen:

Zunächst wurde mit den Potentialparametern r_m und γ das Stoßintegral $\Omega^{(1,1)*}$ anhand von Tabellen /3.4, 3.6/ ermittelt. Daraus erhielt man dann mit Gleichung (3.1.32) die Nullfeldbeweglichkeit. Für eine beliebige Feldstärke wurde dann mit dieser Nullfeldbeweglichkeit ein erster Näherungswert für die Driftgeschwindigkeit bei dieser Feldstärke nach $v_d = K \cdot E$ gewonnen. Damit wurde nach Gleichung(3.1.33) die Effektivtemperatur bestimmt, die mit γ einen neuen Wert für $\Omega^{(1,1)*}$ lieferte. Nach Gleichung (3.1.32) ließ sich nun ein neuer Wert für v_d erhalten, der wiederum eine neue Effektivtemperatur lieferte, usw. Bei wiederholter Anwendung dieses Verfahrens ergab sich für die Beweglichkeit eine konvergente Reihe. Die in Abbildung 6.4 eingetragenen berechneten Beweglichkeitswerte wurden mit Hilfe eines elektronischen Rechners gewonne.

Das von PATTERSON vorgeschlagene Potential liefert - wie bereits ausgeführt - gute Übereinstimmung im Bereich niedriger Felder. Das experimentell sehr ausgeprägte Maximum zwischen 90 und 100 kV/cm bar ist jedoch nur schwach sichtbar, und die berechnete Kurve fällt zu früh ab (Kurve (1) in Abb.6.4).

Zu niedrige berechnete Beweglichkeiten können aufgrund der Form von Gleichung (3.1.32) nur durch einen zu großen Wirkungsquerschnitt begründet sein. Berechnet man einmal $\sigma = \pi r_m^2 \Omega^{(1.1)*}$ aus Driftgeschwindigkeit und Effektivtemperatur nach Gleichung (3.1.32) (Abb.6.7),

so fällt der so erhaltene Wirkungsquerschnitt bereits bei 60 kV/cm bar unter den gaskinetischen Wirkungsquerschnitt, den man erhält, wenn man Ionen und Moleküle als harte Kugeln ansieht ($= \pi D_{12}^2$). Das kann zum einen bedeuten, daß bei hohen Feldern nicht mehr SF_6-Ionen, sondern aufgrund dissoziativer Ionisation nur kleinere Bruchstücke wie SF_5^+, SF_4^+, SF_3^+ sowie F^+ vorhanden sind /1.11/. Zum andern ist vorstellbar, daß Ion und Molekül sich zu einem gewissen Grade beim Zusammenstoß durchdringen. Dadurch verringert sich D_{12}, und der Wirkungsquerschnitt wird kleiner. Eine Verringerung von D_{12} führt zu größeren Beweglichkeiten im Bereich hoher E/p-Werte.

Nullfeldbeweglichkeit und Lage des Maximums sind jedoch unbefriedigend (Kurve (2) in Abb.6.4).

Folgt man der Vorstellung von KIHARA /6.3/, so besitzt jedes Molekül erst in seinem Inneren einen tatsächlich undurchdringlichen Kern. Beim SF_6 wird dieser Kern durch ein Oktaeder aufgespannt, an dessen Ecken jeweils die Fluor-Atomkerne sitzen. Geht man von einem Bindungsabstand von $1,56 \cdot 10^{-8}$ cm zwischen Schwefel- und Fluoratom aus, so würde die maximal mögliche Annäherung zwischen einem SF_6-Ion und einem SF_6-Molekül $D_{12}' = 3,12 \cdot 10^{-8}$ cm betragen.

Die beobachtete Nullfeldbeweglichkeit würde mit diesen Daten wegen Gleichung (3.1.26a) und Gleichung (3.1.26b) mit $\gamma = 0,8$ wiedergegeben werden. Für hohe Feldstärken sinkt die Beweglichkeit jedoch auch wieder zu schnell ab. Versuchsweise wurde nun einmal ein einfaches 12-4-Potential angesetzt, bei dem ϵ und r_m unabhängig voneinander gewählt wurden. Dieses Verfahren ist strenggenommen nicht möglich, weil dadurch der Polarisationsterm verfälscht wird. Andererseits geht es aber darum, eine Potentialform zu finden, die über die Kollisionsintegrale den beobachteten Feldstärkeverlauf der Beweglichkeit wiedergibt. Nach einigen Versuchen ergab ein Potentialansatz der Form

$$\varphi(r) = \frac{\epsilon}{2}\left[\left(\frac{r_m}{r}\right)^{12} - 3\left(\frac{r_m}{r}\right)^{4}\right] \qquad (6.1.3)$$

mit $\epsilon = 0,3$ eV und $r_m = 3^{1/8} \cdot 3,12 \cdot 10^{-8}$ cm $= 3,6 \cdot 10^{8}$ cm etwa die geforderte Feldstärkeabhängigkeit wieder (Abb.6.4, Kurve (4)). Das

kann bedeuten, daß die in Gleichung (3.1.26) sowie in Gleichung (3.1.26a und b) angegebene Kopplung von ϵ, γ und r_m keine adäquate Beschreibung der tatsächlichen Potentialform bedeutet. Daß ϵ als Funktion von γ nach Gleichung (3.1.26a) offensichtlich auch nur für kleinere γ gilt, zeigt folgende Überlegung: Überwiegt der Quadrupolanteil gegenüber der Dipolwechselwirkung, so wächst ϵ für den Grenzfall $\gamma = 1$ über alle Grenzen, was offensichtlich unsinnig ist.

Liegt r_m nicht merklich unter einem Wert, wie er sich aus $D_{12} = 5,51 \cdot 10^{-8}$cm ergibt, so sind die berechneten Beweglichkeiten im Bereich hoher Felder zu niedrig. In Abb.6.4 sind zum Vergleich noch zwei weitere Beweglichkeitsverläufe enthalten, die sich aus einem 12-4- und einem 8-6-4-Potential mit $D_{12} = 5,51 \cdot 10^{-8}$ cm ergaben und übereinstimmend zu geringe Werte liefern (Kurven (3) und (5)).

Der Versuch, den gesamten Feldstärkeverlauf mit Hilfe eines Potentials zu beschreiben, kann vermutlich aus mehreren Gründen nicht erfolgreich sein: Zum einen werden im Ansatz der Boltzmann-Gleichung inelastische Stöße ausgeschlossen; gerade diese können aber möglicherweise für die niedrige Beweglichkeit im unteren Feldbereich verantwortlich sein. Zum anderen kann sich die Identität der Ionen - wie oben bereits gesagt - ändern. Es ändern sich dann das Massenverhältnis der Stoßpartner, das Wechselwirkungspotential (wegen der sich ändernden Größe der Ionen) und somit auch die Wirkungsquerschnitte. Das Auftreten von Fragmentionen im Bereich hoher Felder könnte so z.B. auch die hohe Beweglichkeit in diesem Bereich erklären. Schließlich sei auch noch einmal auf die Problematik eines Potentialansatzes wie in Gleichung (3.1.26) hingewiesen. Solange für Moleküle keine Quadrupolpolarisierbarkeiten (GISLASON und RAJAN haben immerhin versucht, diese Größe halbempirisch aus Atomdaten abzuschätzen /6.4/) vorliegen und auch der abstoßende Term weitgehend unbekannt ist (die r^{-12}-Abhängigkeit ist ja keineswegs empirisch gesichert), erscheinen Kopplungen zwischen ϵ, γ und r_m wie in Gleichung (3.1.26) zumindest zweifelhaft.

6.1.2 Ionenbeweglichkeit in flüssigem SF_6

Abbildung 6.8 zeigt die Ionenbeweglichkeit als Funktion der Zahlendichte in komprimiertem und flüssigem SF_6. Die Dichte in der flüssigen Phase wurde durch geringfügige Variation der Temperatur verändert. Aus diesem Versuch folgten weitere Hinweise auf die Annahme, daß der Ionentransport in dichtem SF_6 durch Cluster-Bildung beeinflußt wird. Die Beweglichkeitswerte in der flüssigen Phase folgen der gleichen Dichteabhängigkeit wie im komprimierten Gas. Weiterhin müßte für gewöhnliche Ionen in dielektrischen Flüssigkeiten das Stokes'sche Gesetz Anwendung finden. Das Produkt aus Viskosität η und Beweglichkeit K müßte konstant sein (Waldensche Regel). Wie aus Abbildung 6.9 zu ersehen ist, ist $K \cdot \eta$ nicht konstant, weil die Viskosität einen viel geringeren Temperaturkoeffizienten besitzt als die Beweglichkeit. Dagegen steht die Beweglichkeit in deutlicher Wechselbeziehung zur Dichte. Ferner ist bei höheren Feldstärken der Übergang zu einer höheren Beweglichkeit zu beobachten (Abb.6.10), was sich als Abstreifen eines Teils der Cluster-Schale deuten läßt. Stufenweise Veränderung der Beweglichkeit ist auch in einer anderen elektronegativen Flüssigkeit (CCl_4) beobachtet worden /6.5/, ohne daß von den Autoren eine Erklärung gegeben wurde.

Elektronenstromkomponenten konnten in flüssigem SF_6 nicht beobachtet werden.

6.1.3 Ionenbeweglichkeit in SF_6 mit Beimengungen von C_2H_5OH

In einigen Versuchen wurde dem SF_6-Alkoholdampf zugesetzt. Einem Alkohol-Dampfdruck von 40 Torr wurde so viel SF_6 zugefügt, bis der Gesamtdruck 7,9 bar betrug. Die Gasdichte wurde dann für die folgenden Messungen stufenweise verringert, so daß die Alkoholkonzentration konstant blieb (0,7%).

Alkoholmoleküle besitzen ein permanentes Dipolmoment. Wegen der erheblich größeren Reichweite der Ion-Dipol-Wechselwirkung ($\sim r^{-2}$) gegenüber der induzierten Dipol-Wechselwirkung ($\sim r^{-4}$) läßt sich so

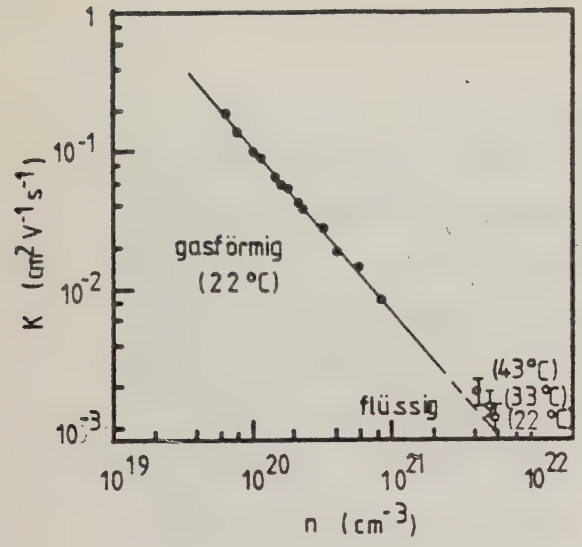


Abb. 6.8
Ionenbeweglichkeit K als Funktion der Zahlendichte n in gasförmigem und flüssigem SF_6

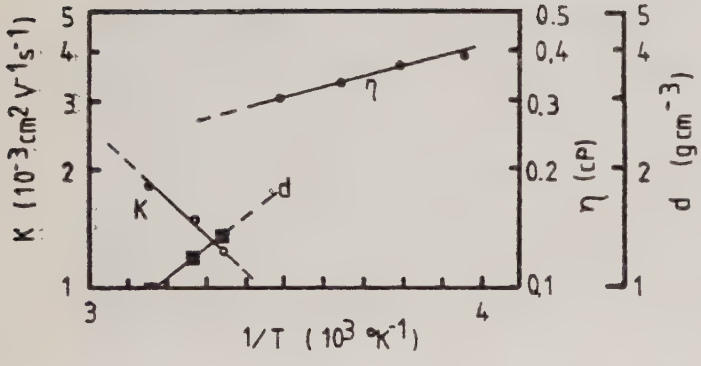


Abb. 6.9
Temperaturabhängigkeit der Ionenbeweglichkeit K (diese Arbeit), Viskosität η /6.7/ und Dichte d /6.7/ in flüssigem SF_6

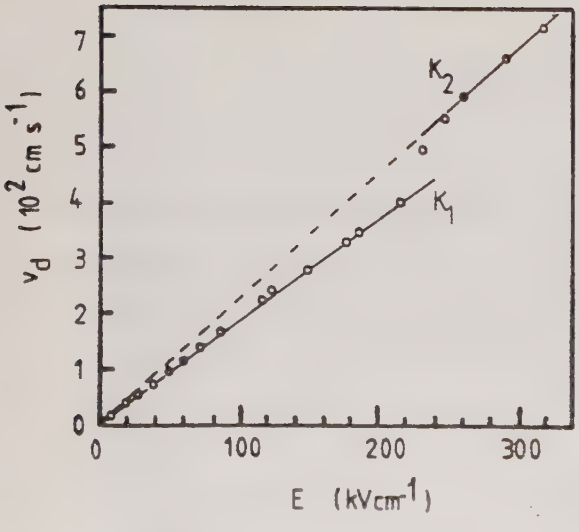


Abb. 6.10
Ionendriftgeschwindigkeit v_d als Funktion der Feldstärke E in flüssigem SF_6 (Dampfdruck p=36 bar entsprechend T=43 °C). Zwei Beweglichkeiten:
$K_1 = 1{,}86 \times 10^{-3}\ cm^2 V^{-1} s^{-1}$ und
$K_2 = 2{,}26 \times 10^{-3}\ cm^2 V^{-1} s^{-1}$

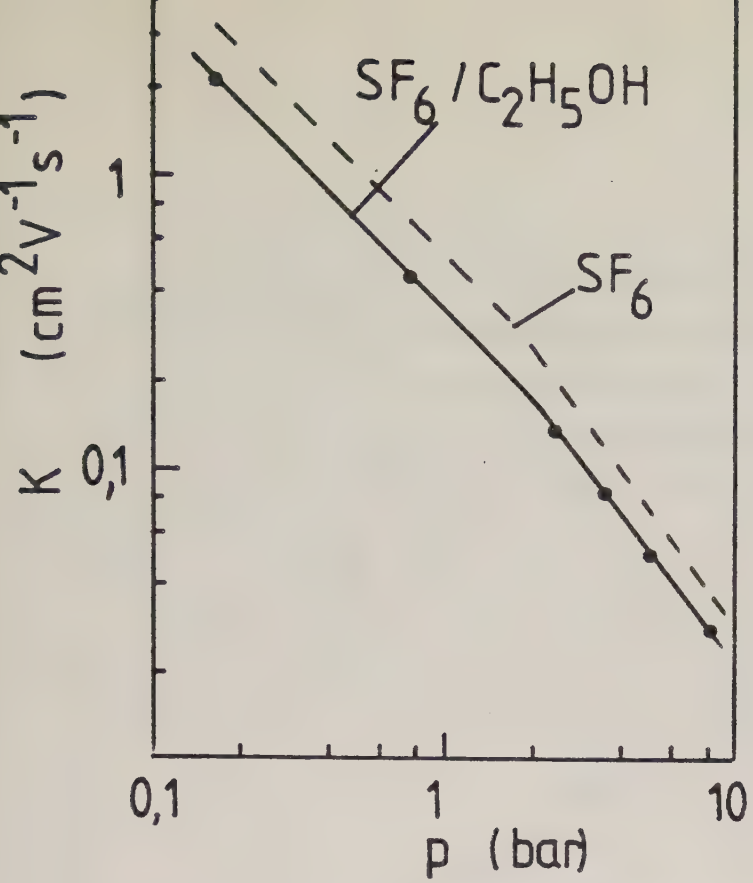


Abb. 6.11
Ionenbeweglichkeit K in SF_6/C_2H_5OH-Gemisch als Funktion des Druckes. Gleiche Alkohol-Konzentration (0,7%) bei allen Drucken

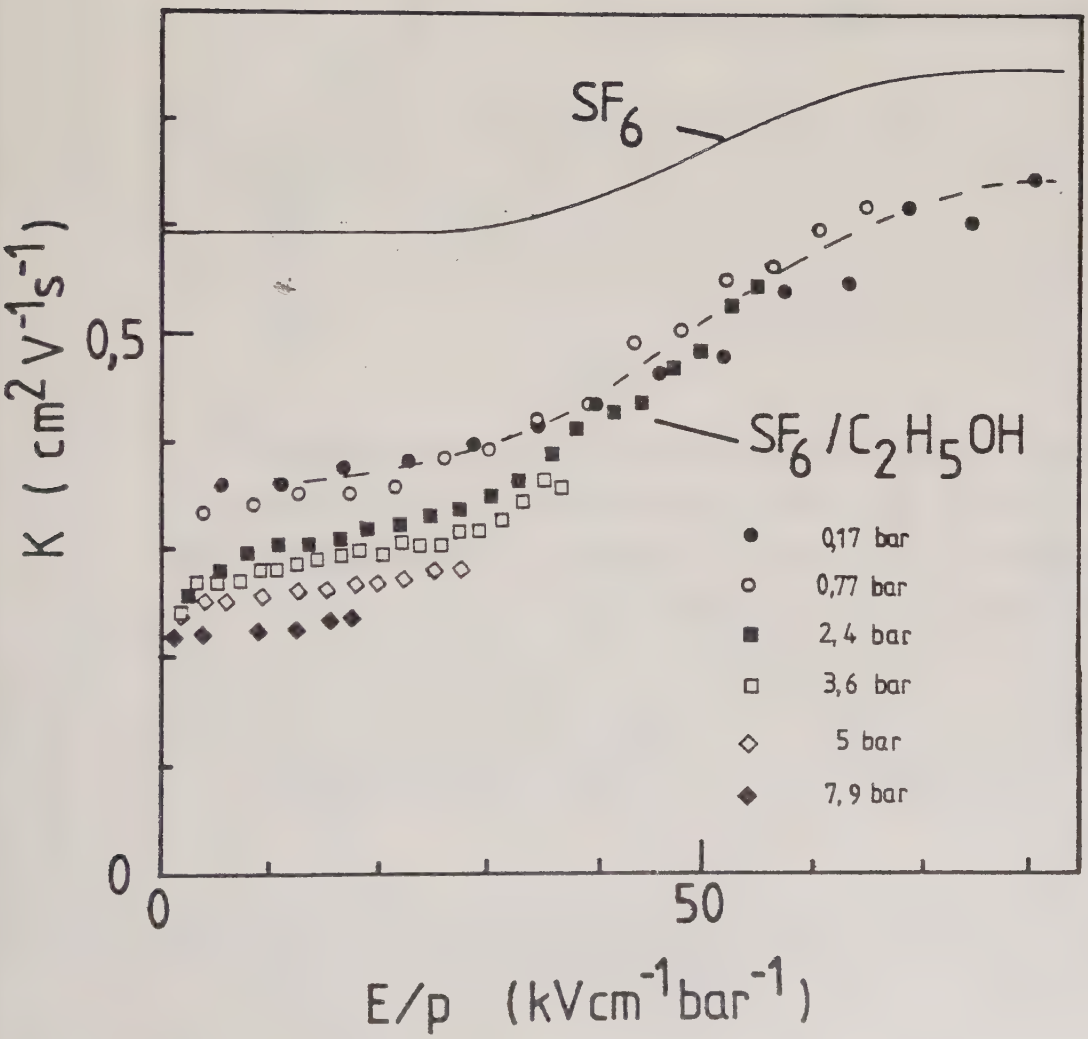


Abb. 6.12
Ionenbeweglichkeit K in SF_6/C_2H_5OH-Gemisch als Funktion von E/p. Parameter: Druck. Gleiche Alkohol-Konzentration (0,7%) bei allen Drucken

die Cluster-Bildung beschleunigen (vgl. Abschnitt 3.1.4). Tatsächlich wurden Ionen beobachtet, deren Beweglichkeit ca. 30% unter der von SF_6-Ionen in SF_6 lagen (Abb.6.11). Der allmähliche Anstieg der Beweglichkeit bis ca. 30 kV $cm^{-1}bar^{-1}$ und das Einmünden der verschiedenen Beweglichkeitskurven in einen aufsteigenden Ast ($E/p > 35$ kV $cm^{-1}bar^{-1}$ (Abb.6.12)) deutet die Existenz einer stabilen Cluster-Formation an, die auch bei höchsten Feldstärken nicht zerstört wird, da auch hier nicht die Beweglichkeit von SF_6-Ionen in SF_6 erreicht wird. Die sich andeutende Konvergenz der Beweglichkeitsverläufe in Abbildung 6.11 läßt den Schluß zu, daß bei höchsten Drucken die Bildung von Clustern zwischen SF_6-Ionen und SF_6-Molekülen ähnlich wahrscheinlich wird wie zwischen SF_6-Ionen und polaren Molekülen.

6.2 Rekombinationskoeffizient k_r in SF_6

Abbildung 6.13 zeigt den Rekombinationskoeffizienten k_r als Funktion des Gasdruckes. In Abbildung 6.14 ist der Rekombinationskoeffizient k_r als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Dichten wiedergegeben. Die Druckangaben beziehen sich hier auf die Raumtemperatur (296K). In beiden Darstellungen sind nach der NATANSON-Theorie (Gleichung (3.2.14)) berechnete Werte enthalten.

Der Verlauf des Rekombinationskoeffizienten im Druckbereich von 0,01 bis 20 bar zeigt prinzipiell den theoretisch geforderten Verlauf: Lineare Zunahme mit dem Druck im niedrigen Druckbereich und umgekehrte Druckproportionalität bei hohen Drucken (vgl. Theorie von THOMSON und LANGEVIN, Abschnitt 3.2). Da für hohe Drucke ($p \gtrsim 3$bar) Gleichung (3.2.14) in Gleichung (3.2.12) übergeht (vgl. Abschnitt 3.2.3) muß in diesem Bereich das Verhältnis von Rekombinationskoeffizient zu Ionenbeweglichkeit konstant werden (CGS-Einheiten):

$$\frac{k_r}{(K_+ + K_n)} = 4\pi e = 6{,}0 \cdot 10^{9} cm^{3/2} g^{1/2} s^{-1} \qquad (6.2.1)$$

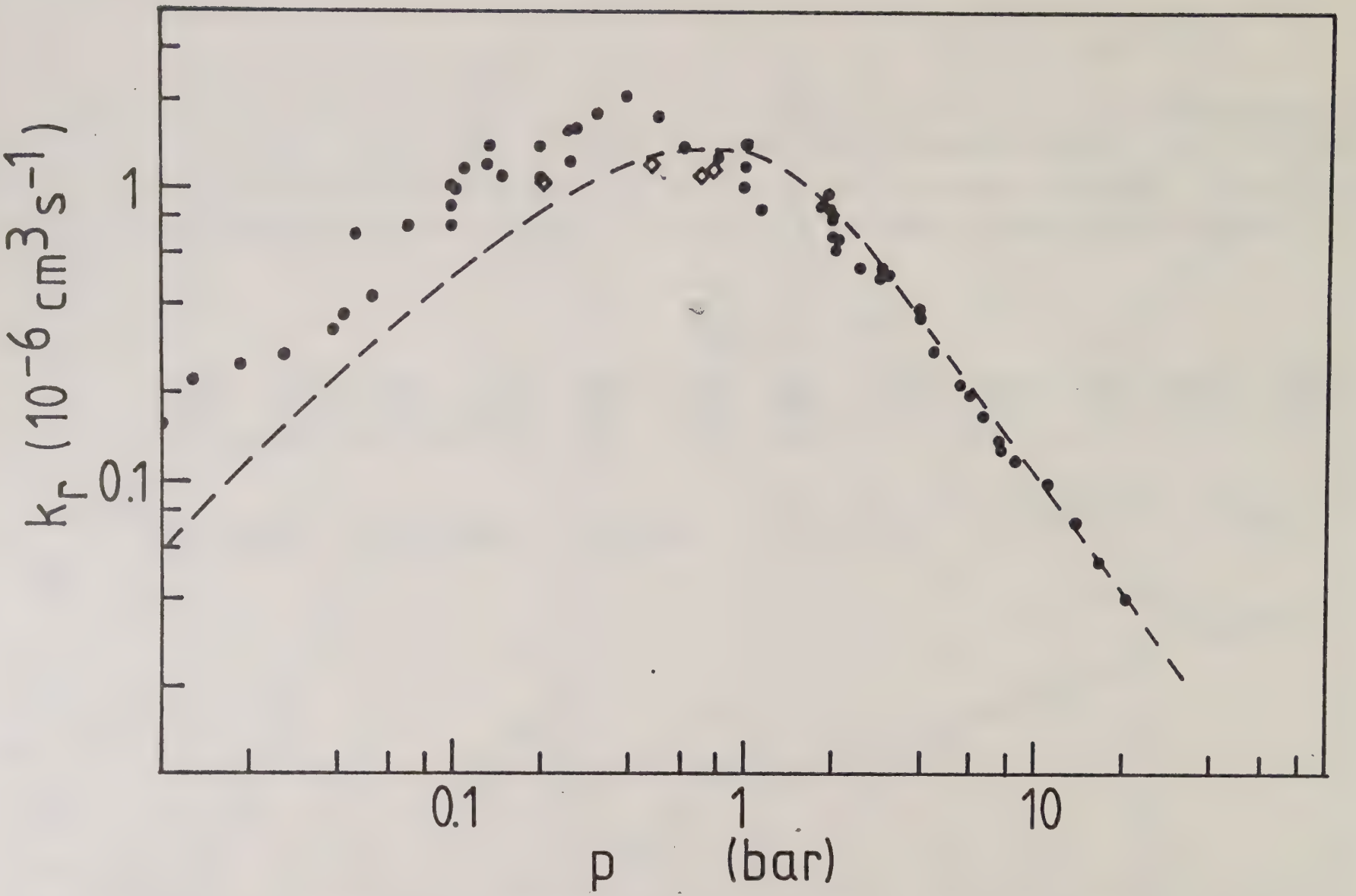


Abb. 6.13 Rekombinationskoeffizient k_r als Funktion des Gasdruckes p in SF_6.
- - - berechnet nach der Theorie von NATANSON, Gl.(3.2.14), ◇ Ergebnisse von /1.22/

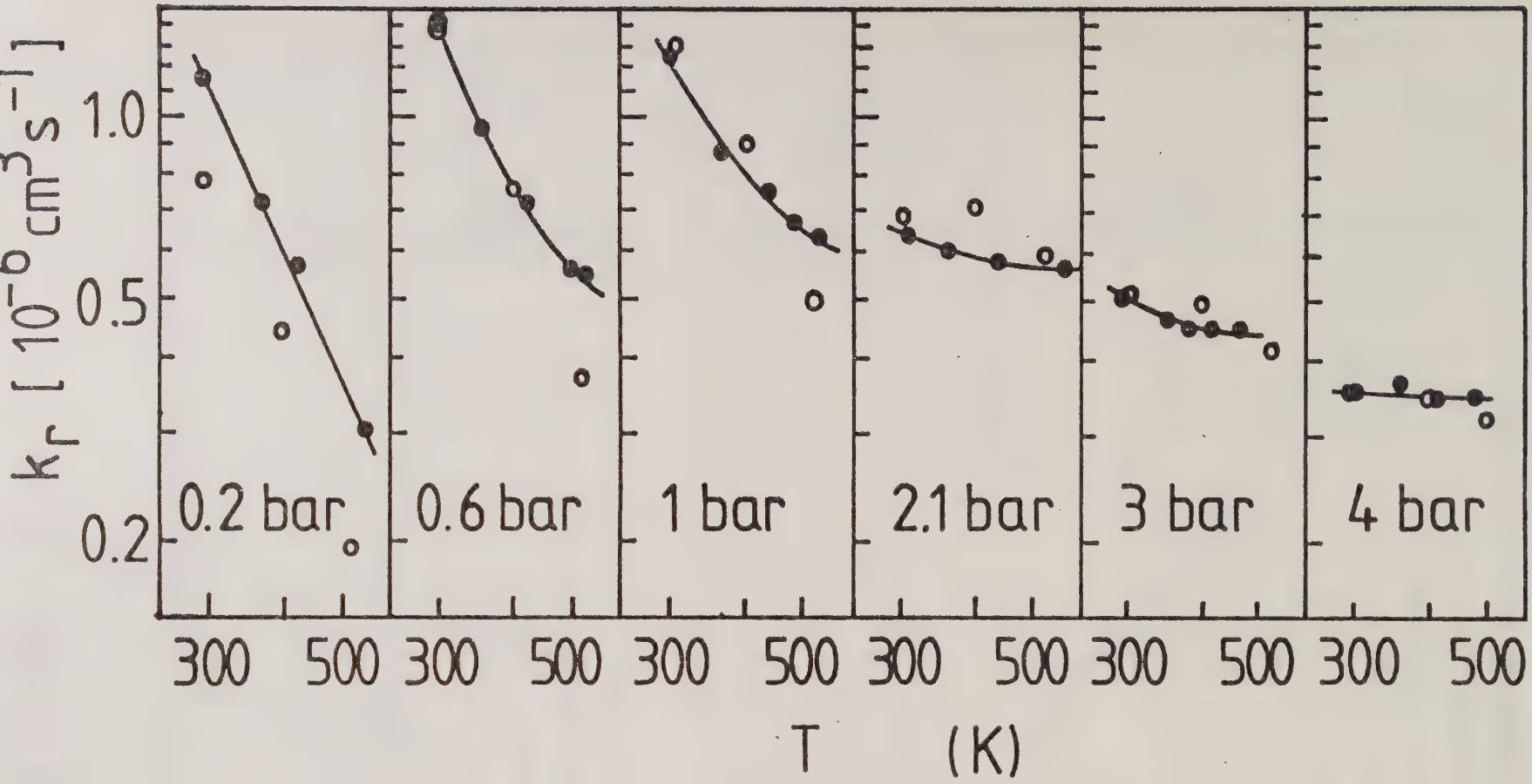


Abb. 6.14 Rekombinationskoeffizient k_r als Funktion der Temperatur bei unterschiedlichen Dichten. Die Druckangaben beziehen sich auf 296 K und entsprechen folgenden Zahlendichten: 0,2 bar - 5×10^{18} cm^{-3}, 0,6 bar - $1{,}5 \times 10^{19}$ cm^{-3}, 1 bar - $2{,}5 \times 10^{19}$ cm^{-3}, 2,1 bar - $5{,}2 \times 10^{19}$ cm^{-3}, 3 bar - $7{,}5 \times 10^{19}$ cm^{-3}, 4 bar - $9{,}9 \times 10^{19}$ cm^{-3}. o NATANSON-Theorie, • experimentelle Werte

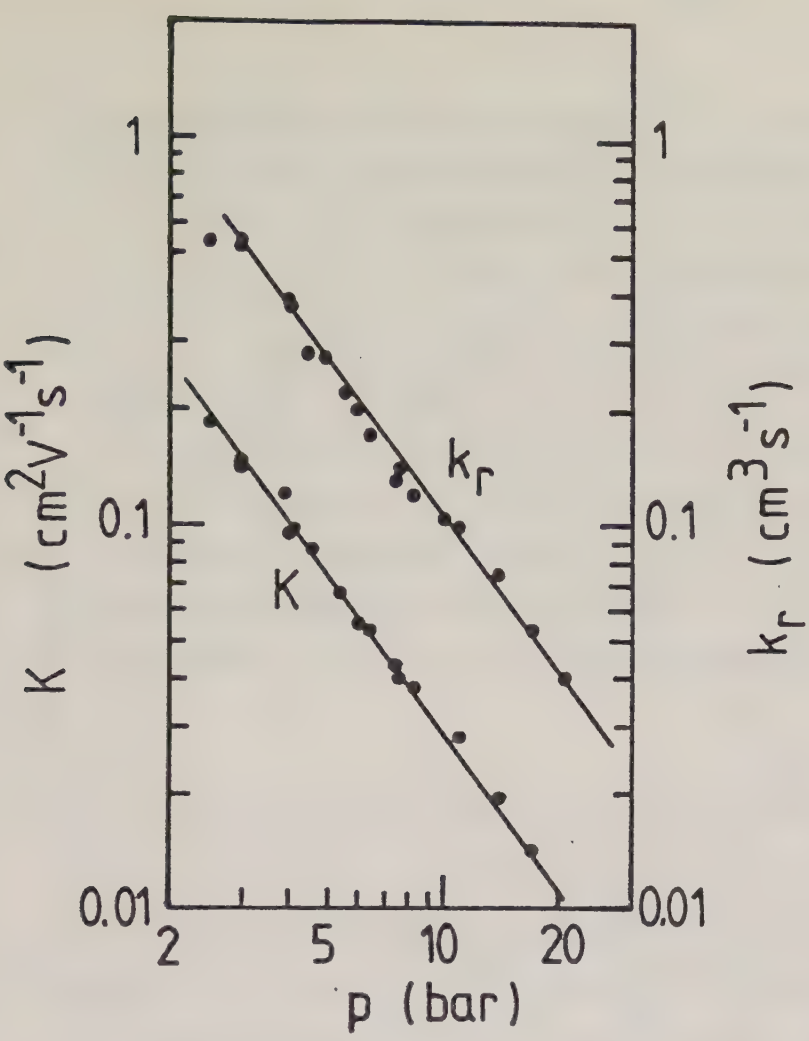


Abb. 6.15 Proportionalität von Beweglichkeit K und Rekombinationskoeffizient k_r in SF_6 bei hohen Drucken

Experimentell wurde $5,6 \cdot 10^{-9}$ ermittelt (vgl. Abb.6.15). Daher besteht in diesem Bereich auch gute Übereinstimmung zwischen den Meßpunkten und Gleichung (3.2.14). Bei Drucken < 1 bar liegen die beobachteten Rekombinationskoeffizienten im Mittel um den Faktor 2 zu hoch, wenn sie mit den theoretischen Werten der NATANSON-Theorie verglichen werden. Hierfür kann keine befriedigende Erklärung gegeben werden. Interessanterweise zeigen die Ergebnisse von JÜTTING u.a. in Sauerstoff/1.8/ im Bereich niedriger Drucke ähnliche Abweichungen. Ein Einfluß der Zweikörperrekombination (Gleichung 3.2.2) kann ausgeschlossen werden, da der zugehörige Rekombinationskoeffizient zu klein ($4 \cdot 10^{-8}$ cm^3 s^{-1} /6.6/)und der Zweikörperkombinationsprozeß auf extrem niedrige Druckbereiche ($p \lesssim 10^{-3}$ bar) beschränkt ist /3.10/.

Eine befriedigende Erklärung für die relativ hohe Streuung der Meßwerte untereinander konnte nicht gefunden werden. Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß bei einigen Versuchen durch ungenügende Ausblendung des Röntgenstrahls nicht nur der Elektrodenspalt, sondern auch das umliegende Volumen ionisiert wurde. Im Falle der bei niedrigen Drukken verwendeten Meßzelle (Abb.5.3) hätte das eine Ionisierung des Gasvolumens zwischen Elektrodenzuführung und Schutzring bedeutet. Bei der Ladungsmessung mit dem Elektrometer wird jedoch im Gerät eine Kapazität C aufgeladen. Die dabei entstehende Spannung $U_g = \frac{Q}{C}$ wird gemessen. U_g liegt somit auch zwischen Seele und Mantel des Koaxialkabels, d.h. auch zwischen Schutzring und Meßelektrode. Aufgrund dieser Spannung (maximal 1V) konnte nun möglicherweise ein Teil der in diesem Volumen erzeugten Ladung auf die Meßelektrodenzuführung gelangen und damit die Messung verfälschen. Doch liegen die Meßwerte auch im günstigsten Fall (bei Berücksichtigung nur der jeweils niedrigsten Werte im Druckbereich p < 0,2 bar) noch um den Faktor 1,3 bis 2 höher als die nach NATANSON berechneten Werte.

Die beobachtete Temperaturabhängigkeit (Abb.6.14) zeigt in der Tendenz das zu erwartende Verhalten: Im THOMSON-Bereich $p \ll 1$bar, Abschnitt 3.2.1) die $T^{-5/2}$-Abhängigkeit /3.13/, im LANGEVIN-Bereich $p \gg 1$ bar (Abschnitt 3.2.2) Proportionalität von Rekombinationskoeffizient und Beweglichkeit. Diese ist für $p \geq 3$ bar offensichtlich temperaturunabhängig (s.Abb.6.3).

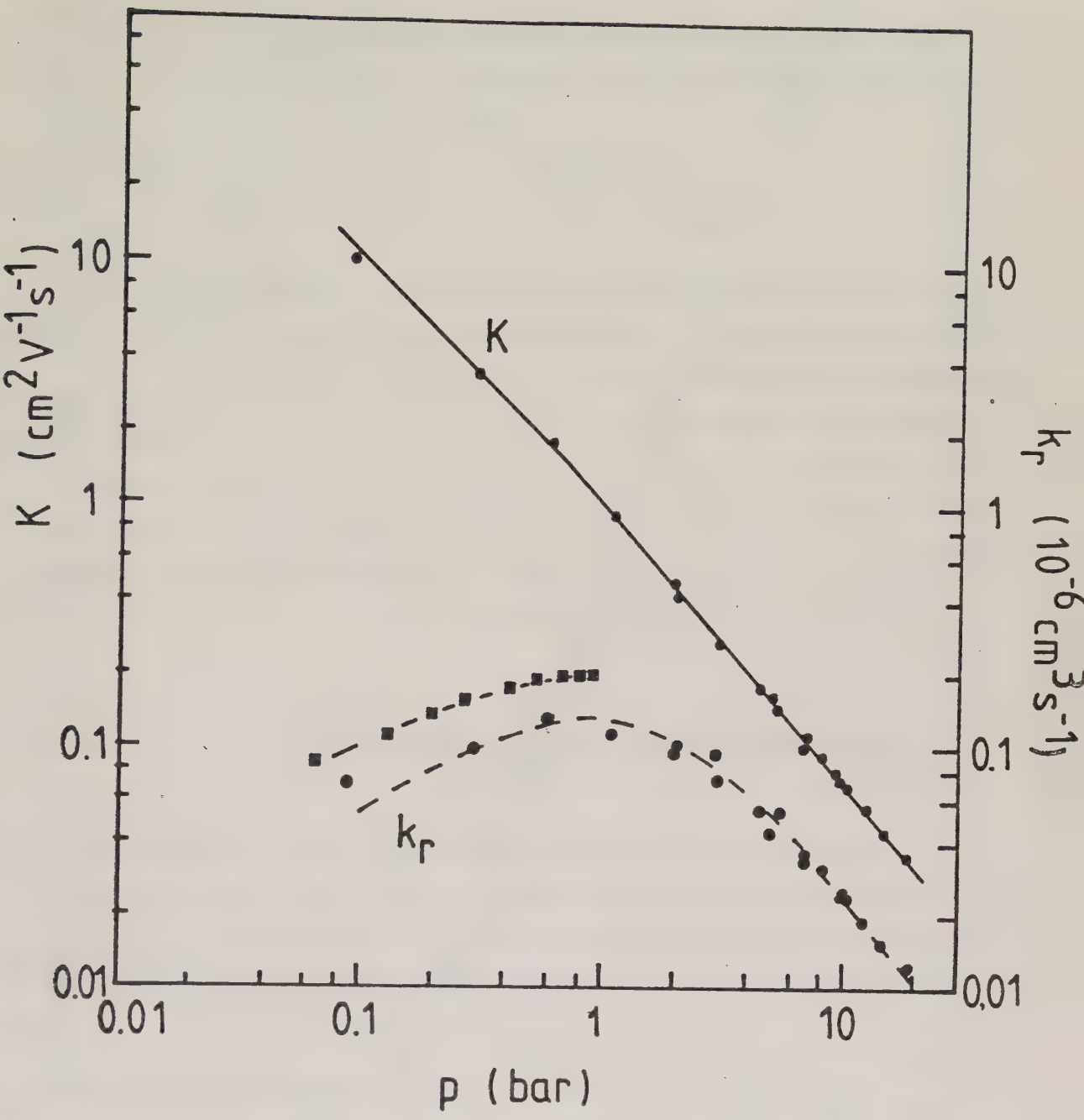


Abb. 6.16 Rekombinationskoeffizient k_r und Beweglichkeit K von Ionen in N_2O als Funktion des Druckes p. Zum Vergleich Rekombinationskoeffizienten (■) von /1.9/

Die für die Berechnung des Rekombinationskoeffizienten nach Gleichung (3.2.14) nötigen freien Weglängen λ wurden nach /3.10/

$$\lambda = \frac{16}{3e} \left(\frac{M_{12}\, kT}{2\pi}\right)^{1/2} \cdot K \qquad (6.2.2)$$

(M_{12}: reduzierte Masse von Ion und Molekül, e: Elementarladung, k: Boltzmann-Konstante, T: Temperatur, K: Beweglichkeit, CGS-Einheiten), die Diffusionskoeffizienten nach der EINSTEIN-Gleichung (5.3.3) aus den gemessenen Beweglichkeitswerten berechnet. Bei den Berechnungen wurde von einer für positive und negative Ionen gleichen mittleren Beweglichkeit (vgl. Abschnitt 6.1.1) ausgegangen. Insgesamt gibt die Theorie von NATANSON qualitativ und quantitativ (bis auf einen Faktor zwei im Bereich niedriger Drucke) sowohl die beobachtete Dichte- als auch Temperaturabhängigkeit wieder.

6.3 Ionenbeweglichkeit und Rekombinationskoeffizient in N_2O

Abbildung 6.16 zeigt die Druckabhängigkeit von Ionenbeweglichkeit und Rekombinationskoeffizient in N_2O. In dem Bereich, wo Beweglichkeit und Rekombinationskoeffizient proportional sind (LANGEVIN-Bereich), ist Gleichung (6.2.1) ebenfalls wieder brauchbar erfüllt ($\frac{k_r}{K_+ + K_n} = \frac{k_r}{2K}$ $= 5{,}6 \cdot 10^{-9}$ cm$^{3/2}$ g$^{1/2}$ s^{-1}). Wie in SF_6 fällt auch in N_2O^+ oberhalb von ca. 1 bar die Beweglichkeit stärker als mit p^{-1} ab ($K \sim p^{-1,16}$), was auch hier - wie bei SF_6 - die Annahme labiler Cluster rechtfertigt.

6.4 Effektiver Ionisierungskoeffizient $\bar{\alpha} = \frac{\alpha - \eta}{p}$ in SF_6 und C_3F_6

Abbildung 6.17 zeigt $\bar{\alpha}/p$-Werte in SF_6, die aufgrund von Q/Q_o-Messungen sowie über die Auswertung von Ionenströmen erhalten wurden (vgl. Abschnitt 2.4b und c). Zum Vergleich sind die Ergebnisse anderer Autoren aufgeführt; Abbbildungen 6.18 und 6.19 zeigen die α/p- bzw. η/p-Werte gesondert. In Abbildung 6.20 sind die Ergebnisse für

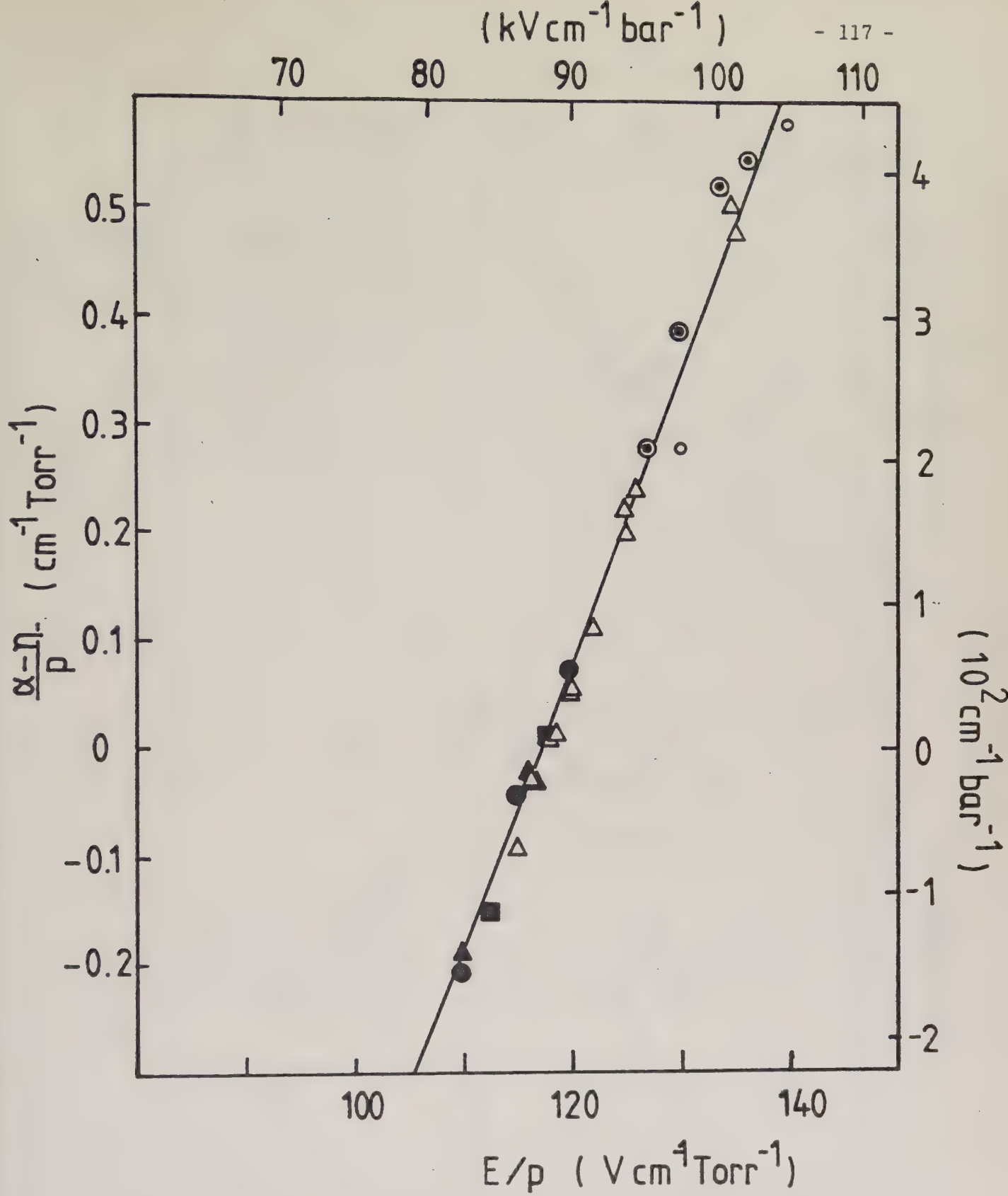


Abb. 6.17 Effektiver Ionisierungskoeffizient $\bar{\alpha}$ in SF_6 als Funktion von E/p. Eigene Werte: ● 50 Torr, ■ 100 Torr, ▲ 500 Torr (Q/Q_o-Messungen); ◉ 40,5 Torr (Analyse der Ionenströme, vgl. Abschnitt 2.4c). Ergebnisse anderer Autoren: —— /1.14/, p≤200 Torr; △ /1.15/, p≤400 Torr; ○ /1.16/, p≤35 Torr

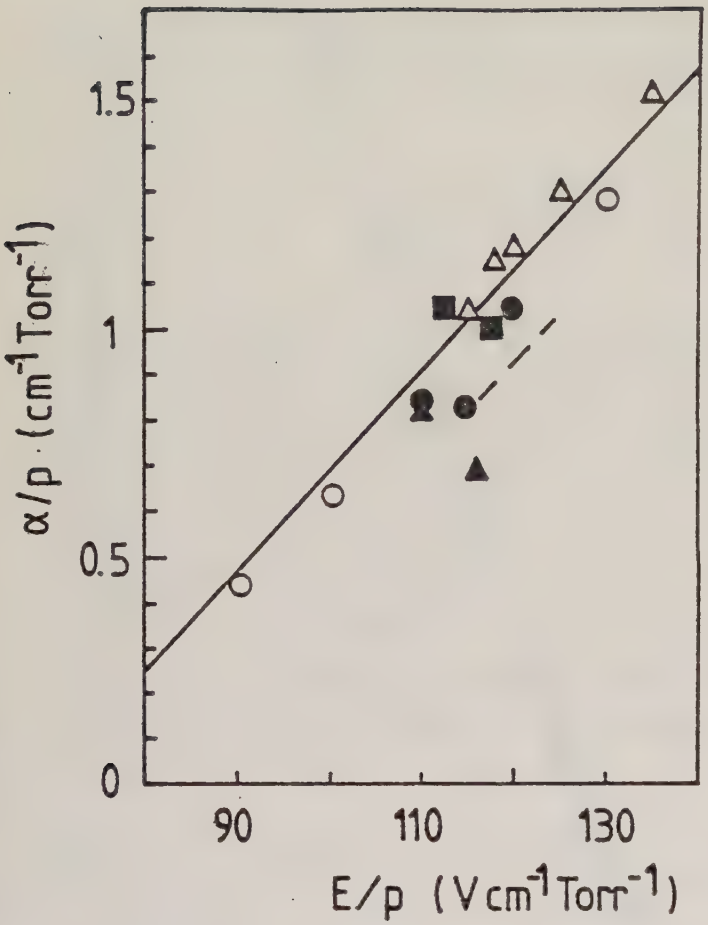


Abb. 6.18
Ionisierungskoeffizient α/p in SF_6 als Funktion von E/p. Eigene Werte: Gleiche Symbole wie in Abb. 6.17.
Andere Autoren:
—— /1.14/, p=5 Torr,
- - - /1.14/, p=25 Torr;
△ /1.15/, p≤50 Torr;
o /1.16/, p≤35 Torr

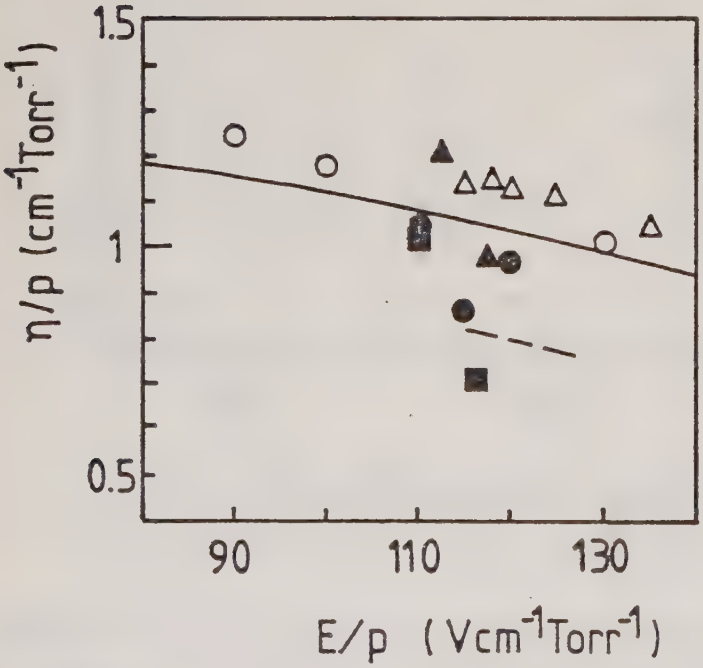


Abb. 6.19
Anlagerungskoeffizient η/p in SF_6 als Funktion von E/p. Gleiche Symbole wie in Abb. 6.18

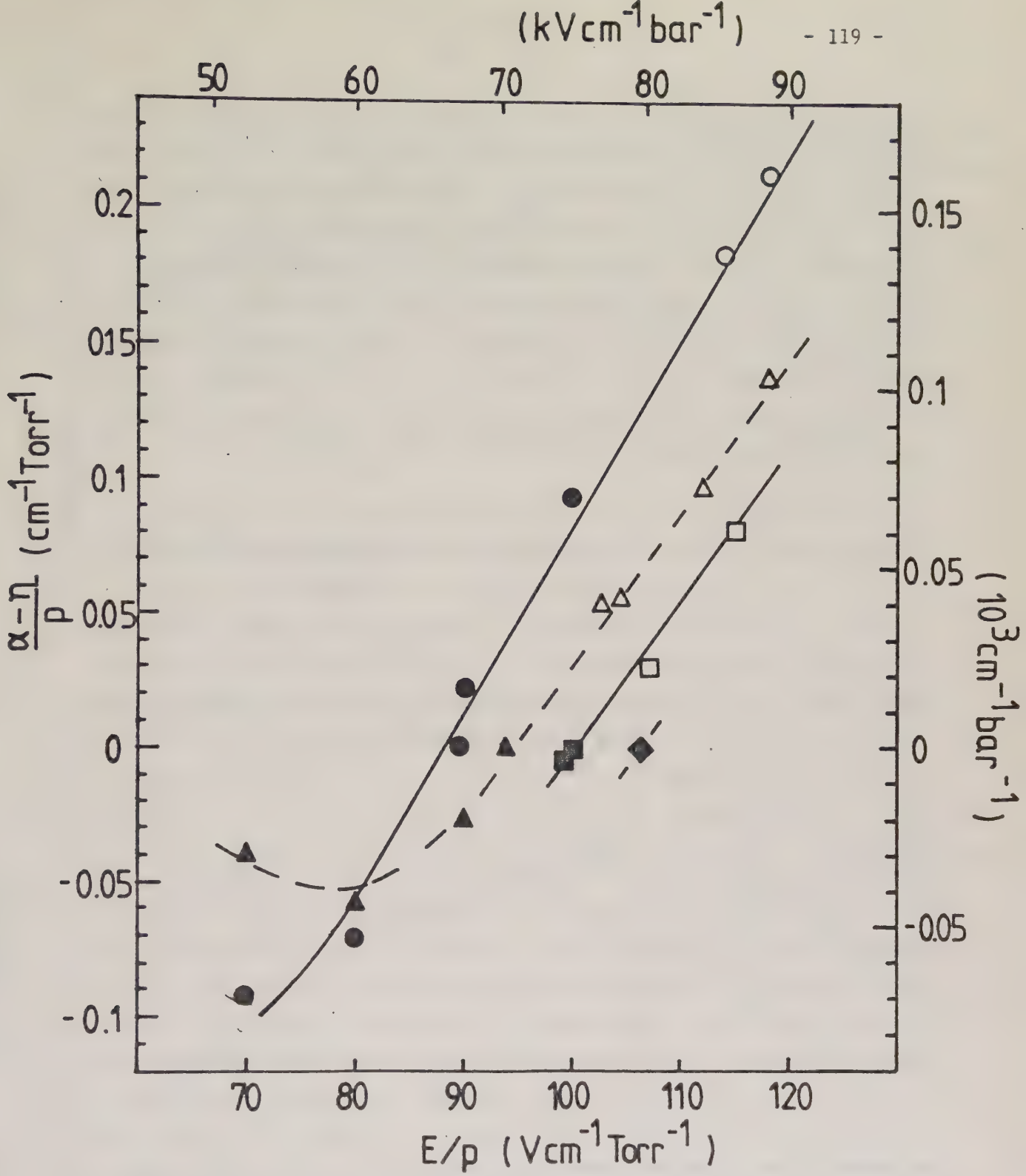


Abb. 6.20 Effektiver Ionisierungskoeffizient $\bar{\alpha}/p$ in C_3F_6 als Funktion von E/p. Eigene Ergebnisse: ● 50 Torr, ▲ 100 Torr, ■ 200 Torr, ◆ 311 Torr. Ergebnisse von ASCHWANDEN /1.18/: ○ 50 Torr, △ 100 Torr, □ 200 Torr

C_3F_6 wiedergegeben. Hier wurden die $\bar{\alpha}/p$-Werte aus Q/Q_o-Messungen und dem Verlauf der Elektronenstromkomponenten für $\alpha = \eta$ (vgl. Abschnitt 5.5)gewonnen. Zum Vergleich sind Ergebnisse eingetragen, die von ASCHWANDEN /1.18/ am Institut für Elektrotechnik der ETH Zürich gemessen wurden. Das Meßverfahren von ASCHWANDEN beruht darauf, daß durch einen Laserpuls eine Schicht Elektronen aus der Kathode gelöst wird, die bei höherem E/p einen Ionenstromverlauf ähnlich Gleichung (2.4.10) und Gleichung (2.4.11) verursacht. $\bar{\alpha}$ wurde durch Anpassen des gemessenen Stromverlaufs mit dem theoretisch zu erwartenden Verlauf (vgl. RAETHER /2.2/) erhalten.

Die in Abbildung 6.17 dargestellten $\bar{\alpha}/p$-Ergebnisse ergeben gute Übereinstimmung mit den in der Literatur veröffentlichten Meßergebnissen (/1.14/ bis /1.16/). Es ergab sich auch beim höchsten Druck (500 Torr = 0,67 bar) im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Abweichung von den bisherigen Ergebnissen. Die gesonderten α/p- und η/p-Werte liegen zwar in der richtigen Größenordnung, doch ist die Streuung der Werte untereinander recht groß. Die Ursache dafür ist in den Eigenschaften der Gleichung (2.4.20) zu suchen: Der Verlauf der Funktion hängt wesentlich von $\bar{\alpha}$ ab, lediglich die absolute Größe der Funktionswerte wird von α bzw. η bestimmt. Abbildung 6.21 zeigt einige berechnete Beispiele. Da beim Vergleich von Q und Q_o Oszillogramme unter gleichen Bedingungen (gleiche Strahlendosis, Verstärker und Arbeitswiderstand) gewonnen werden mußten, bei niedriger Feldstärke ohne Gasverstärkung die Signale aber ein erheblich höheres Rauschen aufwiesen, war eine gewisse Unsicherheit ($\approx 5\%$) bei der Bestimmung von Q_o stets unumgänglich. Bei halblogarithmischer Darstellung verschiebt dieser Fehler die $\ln(Q/Q_o)$-Kurve also lediglich nach oben oder unten. Die Anpassung der Meßpunkte an Gleichung (2.4.20) liefert in diesem Falle im wesentlichen korrekte $\bar{\alpha}$-Werte bei unsicherem α und η. Das gleiche gilt für den Einfluß der unsystematischen Streuung der Meßpunkte. Dieser Einfluß ist allerdings um so stärker, je flacher die Q/Q_o-Kurve wird, d.h. je weiter E/p vom kritischen E/p ($\alpha = \eta$) entfernt ist (geringe Gasverstärkung). Auch bei Erhöhung des Druckes wird die $\ln(Q/Q_o)$-Kurve bei gleichem E/p flacher (Abb.6.22). Als Extremfall kann Abbildung 2.23 dienen: Hier wurde ein Kurvenverlauf nach Gleichung (2.4.20) berechnet und die Punkte mit Fehlern der Größenordnung < 0.05% verse-

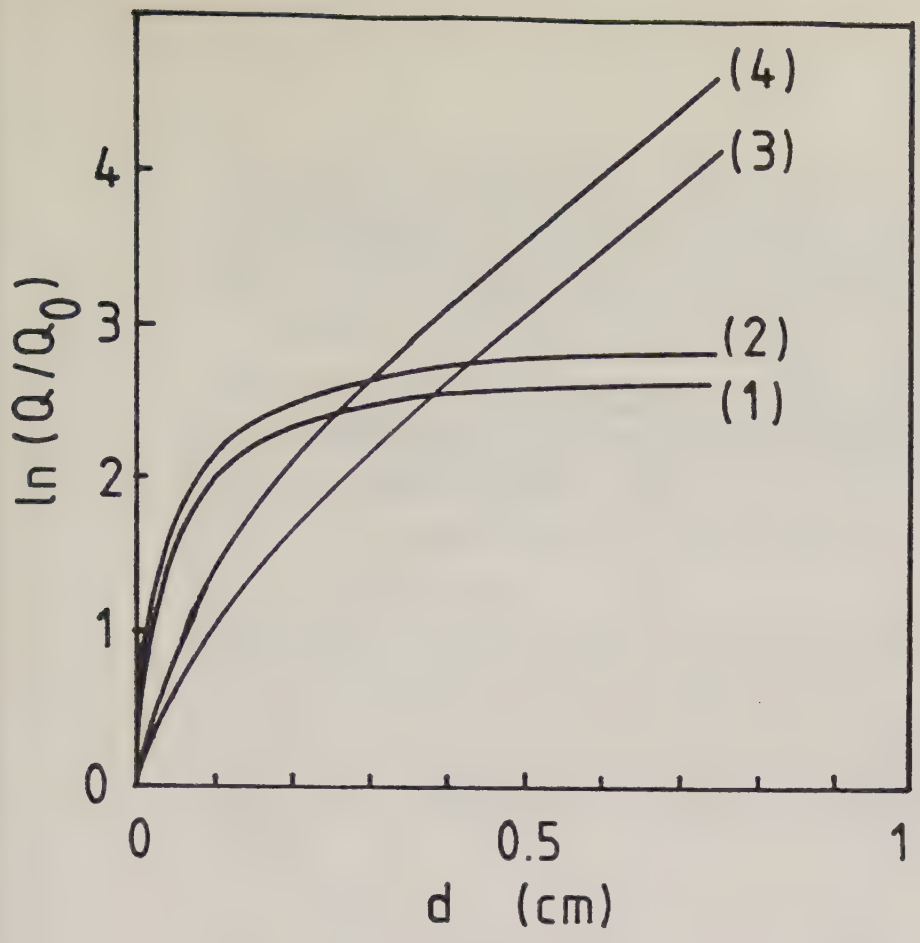


Abb. 6.21
Berechnete $\ln(Q/Q_o)$ als Funktion des Elektrodenabstands d. Parameter:
(1) $\alpha=180\ cm^{-1}, \eta=192\ cm^{-1}$
$\alpha-\eta=-12\ cm^{-1}$;
(2) $\alpha=220\ cm^{-1}, \eta=232\ cm^{-1}$
$\alpha-\eta=-12\ cm^{-1}$;
(3) $\alpha=30\ cm^{-1}, \eta=25\ cm^{-1}$,
$\alpha-\eta=5\ cm^{-1}$;
(4) $\alpha=50\ cm^{-1}, \eta=45\ cm^{-1}$,
$\alpha-\eta=5\ cm^{-1}$

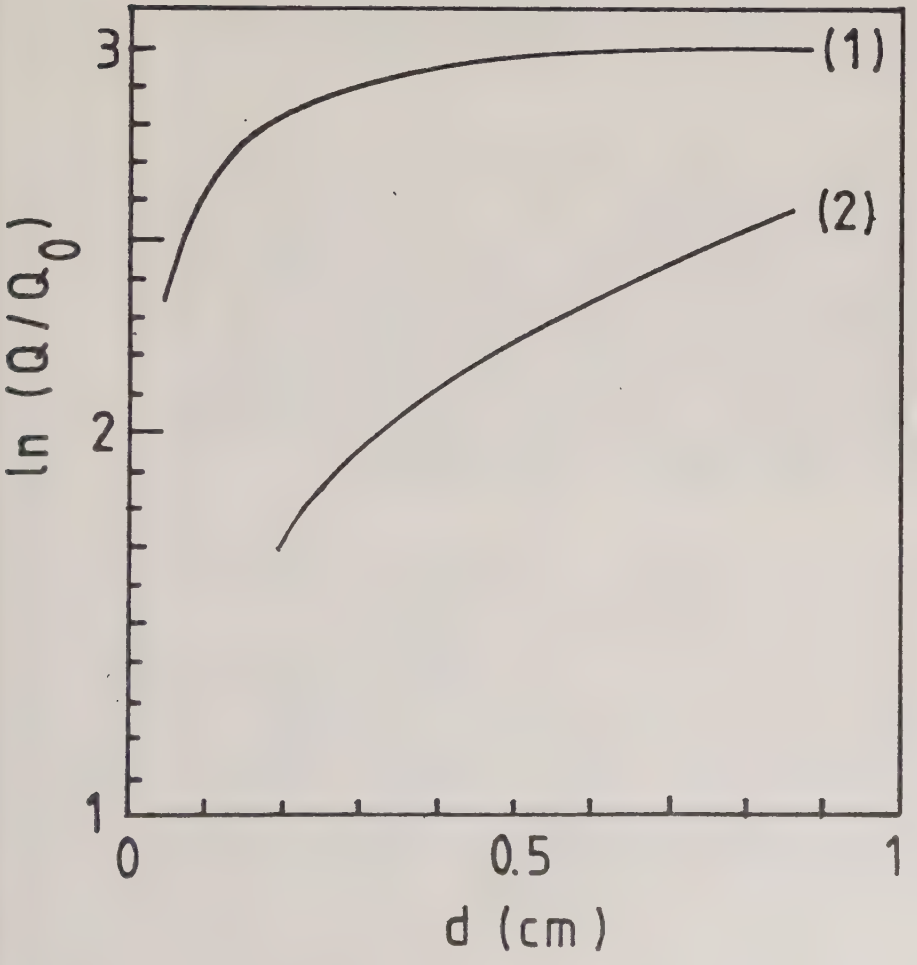


Abb. 6.22
Berechnete $\ln(Q/Q_o)$ als Funktion des Elektrodenabstands d für E/p= 115 $Vcm^{-1}Torr^{-1}$.
(1) p=500 Torr,
(2) p=50 Torr

hen. Durch das Anpassen mittels Rechner ergab sich in diesem Fall ein Fehler für α und η sowie $\bar{\alpha}$ von ca. 20 %. Da die experimentellen Möglichkeiten wesentlich ungünstiger waren (Abstands, Druck- und Spannungsmessung ergaben bereits ca.1% Unsicherheit), ergaben sich auch hier experimentelle Grenzen hinsichtlich des E/p-Bereichs. Bei etwas stärkerer Krümmung bzw. Steigung war der Einfluß der Streuung sofort geringer (Abb.6.24). Zwar wichen Eingabe- und Ausgabedaten voneinander ab, jedoch blieb $\alpha - \eta$ konstant.

Abbildungen 6.25 bis 6.27 zeigen zum Vergleich Kurvenanpassungen an gemessene $\ln(Q/Q_o)$-Werte in SF_6. Bei flachem Kurvenverlauf wäre es prinzipiell möglich, durch Verkleinerung des Elektrodenabstands in den Bereich stärkerer Krümmung zu gelangen (vgl. Abb. 6.21 oder 6.22), um so genauere Anpassungen zu erhalten. Dadurch wäre jedoch der relative Fehler der Abstandsmessung vergrößert worden, der bei einem Elektrodenabstand von 5 mm ca. 1 % betrug. Aus diesem Grund sowie aus Gründen der Feldhomogenität wurde bei Abständen zwischen 0,3 und 0,7 cm gemessen (Elektrodendurchmesser: 8 cm).

Die Messungen in SF_6 sind bei höheren Drucken durchgeführt worden, als bisher in der Literatur angegeben /1.15/. Es ergab sich keine Druckabhängigkeit von $\bar{\alpha}/p$. Die gute Übereinstimmung der Meßwerte untereinander und im Vergleich zu anderen Autoren zeigt, daß die Methode der pulsförmigen Volumenionisation mit nachfolgender Ladungsträgermultiplikation und dem Vergleich der jeweils erzeugten Ladungen ein geeignetes Verfahren zur Bestimmung von $\bar{\alpha}$ darstellt.

Für gesonderte Angaben von α/p und η/p ergaben sich ähnliche Verhältnisse hinsichtlich der Ungenauigkeit bzw. Streuung wie bei BOYD und CRICHTON /1.15/, die α/p und η/p wegen der prinzipiell ähnlichen Problematik auch nur für Drucke bis 50 Torr angaben. Gegenüber stationären Messungen (s.z.B. /1.14, 2.6, 2.7/) hat das Verfahren noch den Vorteil, daß man gleichzeitig die Driftgeschwindigkeit von Ionen (und in bestimmten Fällen von Elektronen) ermitteln kann.

Außer in SF_6 wurden Untersuchungen noch in Hexafluoropropen (C_3F_6) durchgeführt. Dieses Gas ist ebenfalls elektronegativ und besitzt eine ähnliche Durchschlagsfestigkeit wie SF_6.

Im Gegensatz zu SF_6 war die Ionenstromkomponente gegenüber der Elektronenstromkomponente auch bei höheren Drucken im kritischen Feldstärkebereich noch vernachlässigbar, so daß neben den Q/Q_o-Messungen bei jedem Druck das E/p mit $\alpha = \eta$ (Dreiecksignalform der Elektronenstromkomponente) ermittelt werden konnte. Alle Werte $\bar{\alpha}/p = 0$ in Abbildung 6.20 sind so entstanden. Im Gegensatz zum SF_6 zeigt $\bar{\alpha}/p$ in C_3F_6 eine deutliche Druckabhängigkeit. Die Streuung der gesondert erhaltenen α/p- bzw. η/p ließ eine Entscheidung darüber, ob diese Druckabhängigkeit vom Ionisierungs- oder Anlagerungskoeffizienten herrührt, nicht zu.

Prinzipiell läßt sich eine Druckabhängigkeit des Anlagerungskoeffizienten (vgl. Abschnitt 3.3.2) nicht ausschließen. Da in einem E/p-Bereich gemessen wurde, in dem Ionisation bereits eine spürbare Rolle spielte, wo also ein Großteil der Elektronen bereits eine mittlere Energie von einigen eV besitzen, bedeutet das, daß ein C_3F_6-Molekül diese Energie in Form von Schwingungs- und Rotationsanregungen absorbieren können muß. Das erscheint jedoch unwahrscheinlich, da z.B. SF_6 /1.11/ und C_4F_{10} oder C_5F_{12} /6.8/ bei Anlagerungsenergien >1 eV dissoziieren; die dissoziative Anlagerung ist jedoch nicht druckabhängig. Zur Klärung der Druckabhängigkeit von $\bar{\alpha}/p$ sind in diesem Zusammenhang jedoch noch andere Untersuchungen zum Anlagerungsvorgang notwendig. Nicht völlig ausgeschlossen werden kann auch eine Druckabhängigkeit von α/p.

Die Abbildungen auf den folgenden Seiten zeigen Computer-Hardcopies von Kurvenanpassungen an simulierte und gemessene Punkte.

Die simulierten Verhältnisse waren: p = 150 Torr, E/p = 100 V $cm^{-1}Torr^{-1}$ bei Abbildung 6.23 bzw. E/p = 115 V $cm^{-1}Torr^{-1}$ bei Abbildung 6.24. α- und η-Werte aus /1.14/.

Abb. 6.23
Die eingegebenen Punkte wurden mit α = 100 cm^{-1} und η = 171 cm^{-1} nach Gleichung (2.4.20) berechnet und mit Fehlern der Größenordnung $\pm$ 0,05 % versehen. Der Rechner ermittelte durch Anpassen dieser Punkte an Gleichung (2.4.20) α = 117 cm^{-1} und η = 203 cm^{-1}.
Abszisse: Elektrodenabstand in cm, Ordinate: Q/Q_o.

Abb. 6.24
Gleiche Prozedur wie bei Abbildung 6.23. Die Punkte wurden mit α = 150 cm^{-1} und η = 160 cm^{-1} berechnet. Der Rechner ermittelte α = 163 cm^{-1} und η = 173 cm^{-1}. Abszisse: Elektrodenabstand in cm, Ordinate: Q/Q_o.

Abb. 6.25 bis 6.27
Kurvenanpassung an gemessene ln (Q/Q_o)-Werte in SF_6.
p = 50 Torr, E/p = 110 V $cm^{-1}Torr^{-1}$ (Abb.6.25); 115 V $cm^{-1}Torr^{-1}$ (Abb. 6.26); 120 V cm^{-1} $Torr^{-1}$ (Abb. 6.27).
Abszisse: Elektrodenabstand in cm, Ordinate: ln (Q/Q_o).

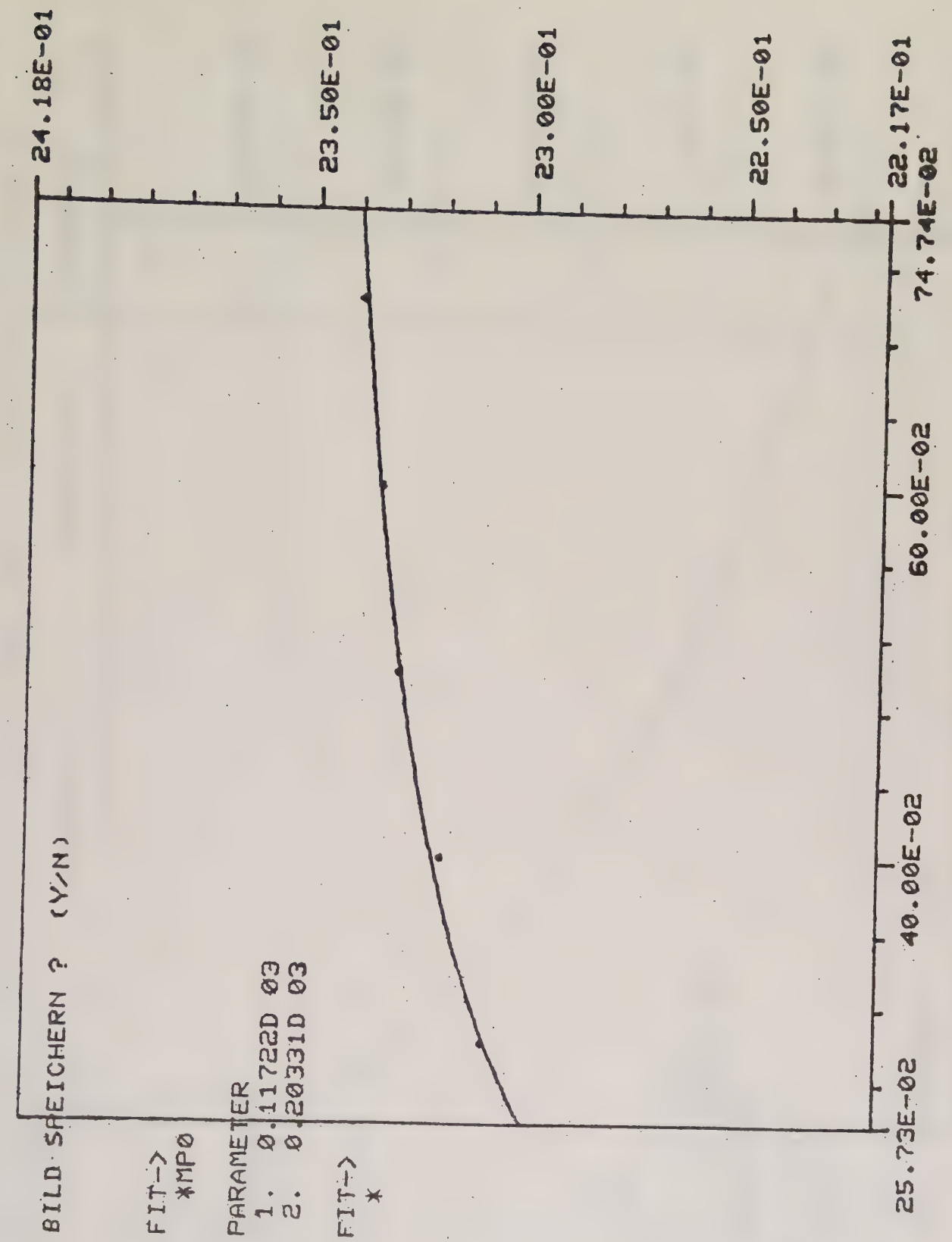

24.18E-01
23.50E-01
23.00E-01
22.50E-01
22.17E-01
74.74E-02
60.00E-02
40.00E-02
25.73E-02
BILD SPEICHERN ? (Y/N)
FIT->
*MP0
PARAMETER
1. 0.11722D 03
2. 0.20331D 03
FIT->
*

Abb. 6.23

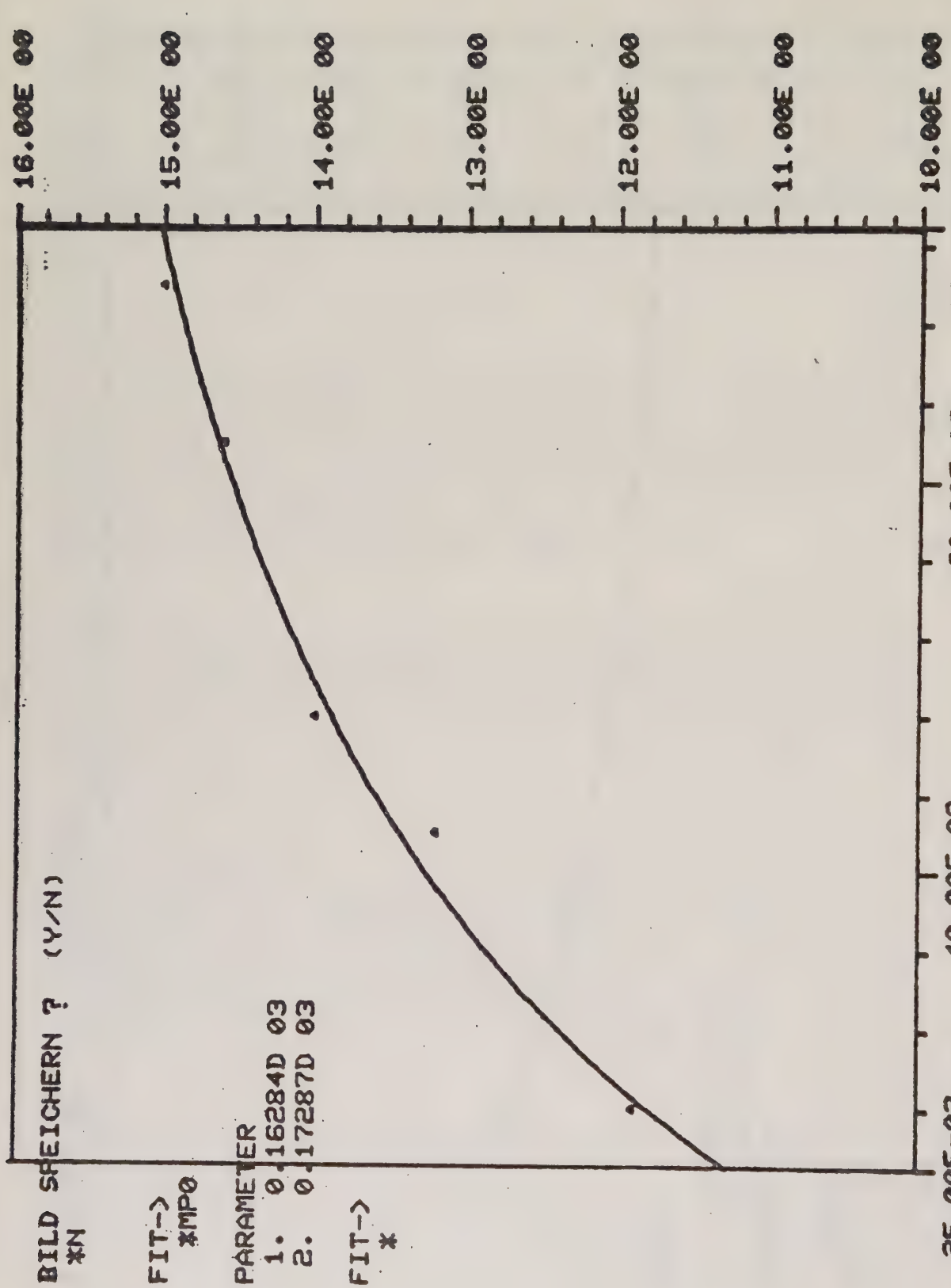

16.00E 00
15.00E 00
14.00E 00
13.00E 00
12.00E 00
11.00E 00
10.00E 00
25.00E-02
40.00E-02
60.00E-02
73.00E-02
BILD SPEICHERN ? (Y/N)
*N
FIT->
*MP0
PARAMETER
1. 0.16284D 03
2. 0.17287D 03
FIT->
*

Abb. 6.24

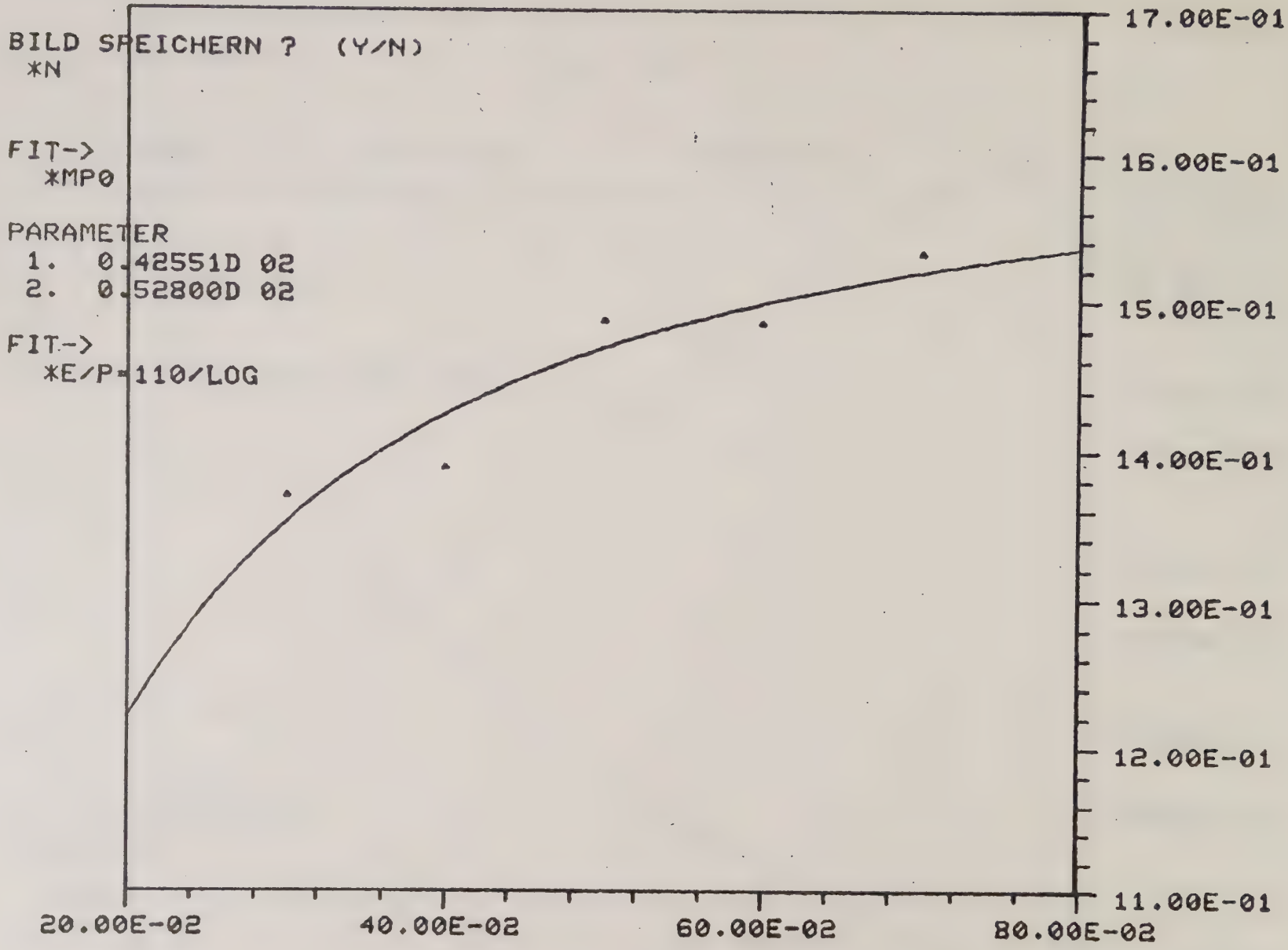


BILD SPEICHERN ? (Y/N)
*N
FIT->
*MP0
PARAMETER
1. 0.42551D 02
2. 0.52800D 02
FIT->
*E/P=110/LOG
17.00E-01
16.00E-01
15.00E-01
14.00E-01
13.00E-01
12.00E-01
11.00E-01
20.00E-02
40.00E-02
60.00E-02
80.00E-02

Abb. 6.25

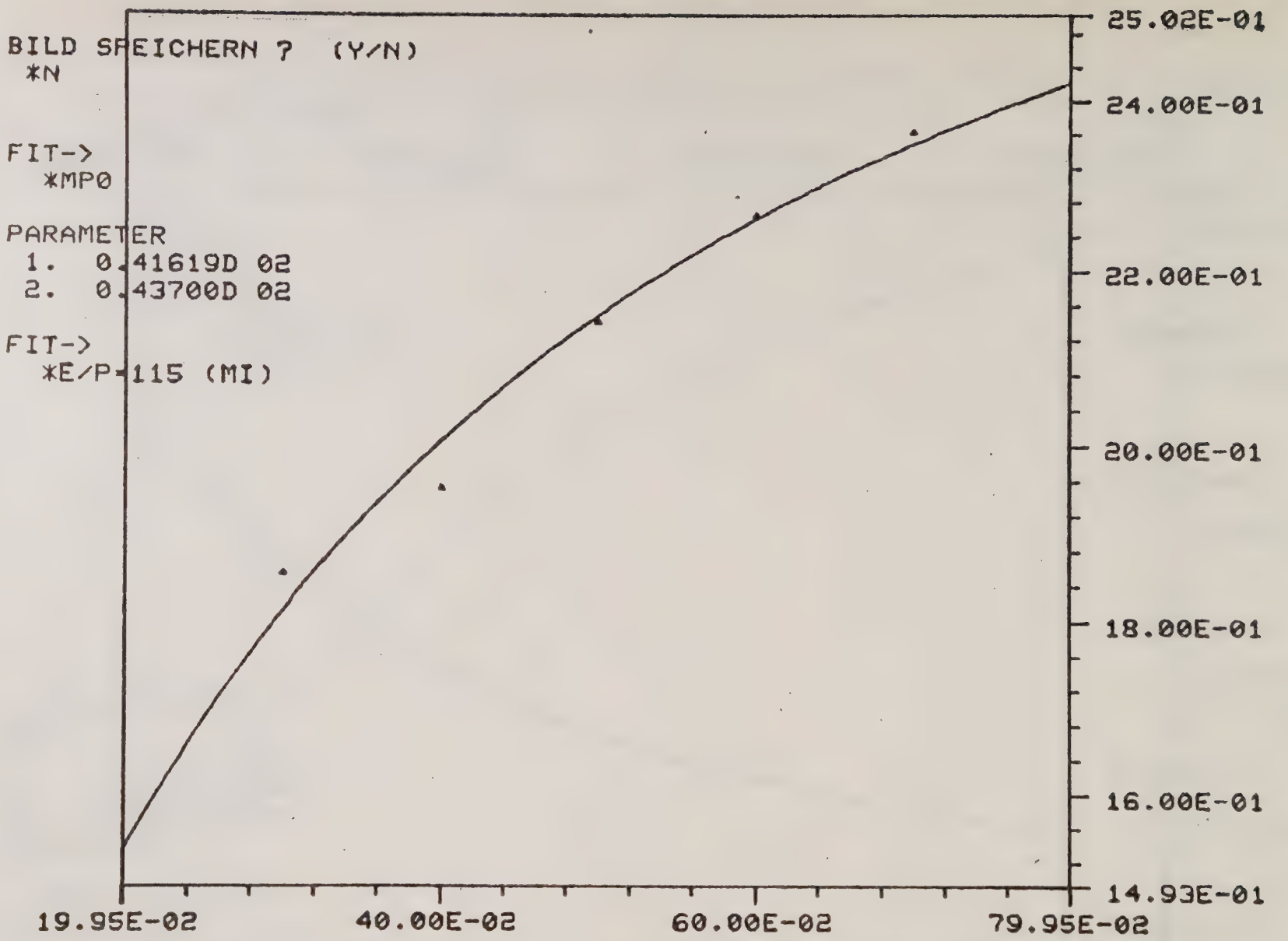


BILD SPEICHERN ? (Y/N)
*N
FIT->
*MP0
PARAMETER
1. 0.41619D 02
2. 0.43700D 02
FIT->
*E/P=115 (MI)
25.02E-01
24.00E-01
22.00E-01
20.00E-01
18.00E-01
16.00E-01
14.93E-01
19.95E-02
40.00E-02
60.00E-02
79.95E-02

Abb. 6.26

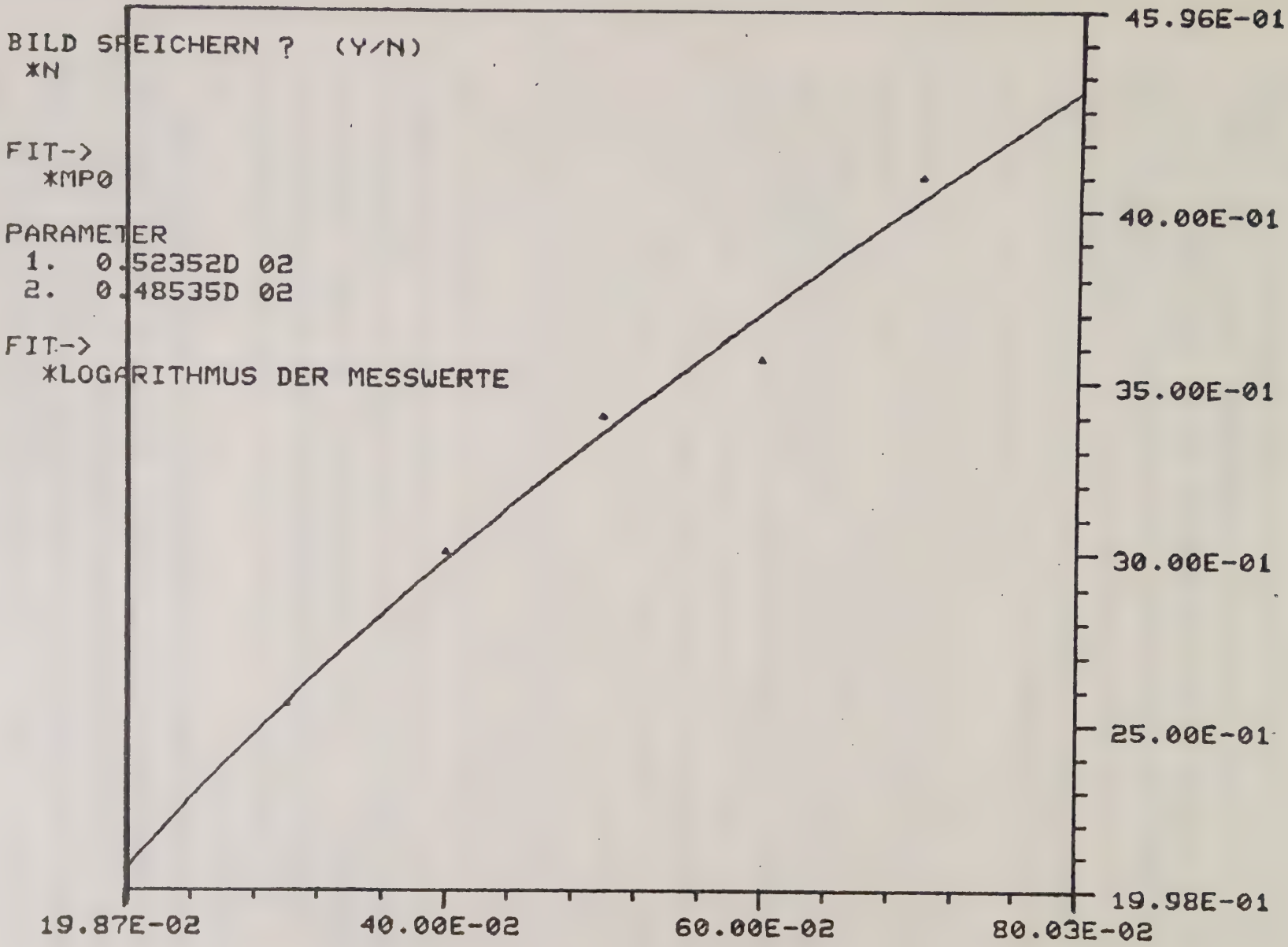


BILD SPEICHERN ? (Y/N)
*N
FIT->
*MP0
PARAMETER
1. 0.52352D 02
2. 0.48535D 02
FIT->
*LOGARITHMUS DER MESSWERTE
45.96E-01
40.00E-01
35.00E-01
30.00E-01
25.00E-01
19.98E-01
19.87E-02
40.00E-02
60.00E-02
80.03E-02

Abb. 6.27

7. ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurden experimentelle Untersuchungen von Ionenbeweglichkeit, Rekombination und Multiplikation von Ladungsträgern in elektronegativen Gasen durchgeführt. Die für die Untersuchungen notwendigen Ladungsträger wurden durch einen kurzen Röntgenblitz aus einem 15 MeV-Linearbeschleuniger homogen zwischen den ebenen Elektroden verschiedener Meßzellen erzeugt. Die Messungen wurden - soweit die Temperatur nicht variiert wurde - bei Raumtemperatur (296K) durchgeführt.

1) Die Beweglichkeit von Ionen in SF_6 wurde als Funktion des Druckes ($p = 0,01...21$ bar), der Temperatur ($T = 225...560$K) und der Feldstärke ($E/p = 0...100$kV $cm^{-1}bar^{-1}$) untersucht. Im Druckbereich $p = 0,01$ bis ca. 1,5 bar ergab sich eine reziproke Druckabhängigkeit. Die auf 0°C und 1 bar reduzierte Beweglichkeit betrug in diesem Bereich $K_{red} = 0,54\ cm^2V^{-1}s^{-1}$. Bei höheren Drucken ($p = 2...21$ bar) wurde eine überproportionale Abnahme der Beweglichkeit ($K \sim p^{-1,25}$) beobachtet. Im Dichtebereich von $1,5 \cdot 10^{19}\ cm^{-3}$ (entsprechend 0,6 bar bei Raumtemperatur) bis $6,2 \cdot 10^{19}\ cm^{-3}$ (entsprechend 2,1 bar bei Raumtemperatur) war eine deutliche Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit festzustellen, während die Beweglichkeit oberhalb und unterhalb dieses Bereiches nahezu temperaturunabhängig war. Die Feldstärkeabhängigkeit der Beweglichkeit wurde im Druckbereich $p < 1$ bar untersucht. Es wurde in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren ein Anstieg der Beweglichkeit für $p \gtrsim 30$ kV $cm^{-1}bar^{-1}$ festgestellt. Bei ca. 100 kV $cm^{-1}bar^{-1}$ besitzt die Beweglichkeit ein Maximum. Messungen der Ionenbeweglichkeit in flüssigem SF_6 zeigten, daß diese Werte der gleichen Dichteabhängigkeit gehorchen wie im komprimierten Gas.

Neben den Messungen in SF_6 wurde die Druckabhängigkeit der Ionenbeweglichkeit in N_2O untersucht. Ähnlich wie in SF_6 ergab sich für $p < 1$ bar eine reziproke Druckabhängigkeit. Die auf 0°C und 1 bar reduzierte Beweglichkeit ergab sich zu $K_{red} = 0,95\ cm^2V^{-1}s^{-1}$. Oberhalb 1 bar ($p = 1...19$ bar) fiel die Beweglichkeit überproportional ab ($K \sim p^{-1,16}$).

2) Der Ionenrekombinationskoeffizient in SF_6 wurde als Funktion des Druckes und als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Dichten gemessen. Der Rekombinationskoeffizient war im Druckbereich 0,01...0,2 bar näherungsweise eine lineare Funktion des Druckes, erreichte bei ca. 0,5 bar ein Maximum und fiel dann mit der gleichen umgekehrten Proportionalität zum Druck wie die Beweglichkeit ab ($k_r \sim p^{-1,25}$). Die Temperaturabhängigkeit des Rekombinationskoeffizienten nahm mit zunehmender Dichte von $k_r \sim T^{-5/2}$ bei $5 \cdot 10^{18}$ cm^{-3} (entsprechend 0,2 bar bei Raumtemperatur) bis k_r = const. bei $9,9 \cdot 10^{18}$ cm^{-3} (entsprechend 4 bar bei Raumtemperatur) ab.

Die Druckabhängigkeit des Rekombinationskoeffizienten k_r in N_2O wies einen ähnlichen Verlauf auf wie in SF_6. Das Maximum lag hier bei ca. 1 bar.

Im Bereich höherer Drucke (p > 2 bar) waren Beweglichkeit und Rekombinationskoeffizient in SF_6 und N_2O proportional. In beiden Fällen galt

$$\frac{k_r}{K_+ + K_n} = 5,6 \cdot 10^{-9}\ cm^{3/2}\ g^{1/2}\ s^{-1}$$

gegenüber dem theoretischen Wert $4\pi e = 6 \cdot 10^{-9} cm^{3/2}\ g^{1/2}\ s^{-1}$.

3) Der wirksame Ionisierungskoeffizient $\bar{\alpha}/p$ als Funktion von E/p konnte in SF_6 bis zu einem Druck von 500 Torr experimentell ermittelt werden. Es ergab sich keine Druckabhängigkeit von $\bar{\alpha}/p$ in SF_6. Dagegen war $\bar{\alpha}/p$ in C_3F_6 im Druckbereich zwischen 50 und 311 Torr deutlich druckabhängig.

4) Die in SF_6 beobachteten Beweglichkeitswerte wurden anhand der Theorie von VIEHLAND und MASON diskutiert. Im Bereich höherer Drucke (p > 1 bar) wurde diese Theorie dahingehend modifiziert, daß die Bildung von labilen Clustern zugelassen wurde. Die Bildung von Clustern wurde dabei durch den theoretischen Ansatz von BLOOM und MARGENAU beschrieben. Für den Fall, daß Cluster-Bildung nicht stattfindet (p < 1 bar),

konnte mit Hilfe der Theorie von VIEHLAND und MASON der Wirkungsquerschnitt für Ion-Molekül-Streuung als Funktion von E/p bestimmt werden. Mit den bekannten Molekülparametern konnte kein Ansatz für ein Wechselwirkungspotential Ion - Molekül gefunden werden, das in Verbindung mit der Theorie von VIEHLAND und MASON sowie dem Cluster-Bild von BLOOM und MARGENAU alle beobachteten Effekte hätte erklären können.

5) Die in SF_6 beobachteten Rekombinationskoeffizienten wurden sowohl hinsichtlich der Dichte- als auch der Temperaturabhängigkeit prinzipiell richtig durch die NATANSON-Theorie wiedergegeben. Im Bereich niedriger Drucke ($p < 0,5$ bar) waren die errechneten Werte jedoch gegenüber den experimentell ermittelten um den Faktor 2 zu hoch.

6) Zur Klärung der Druckabhängigkeit von $\bar{\alpha}/p$ sind Versuche notwendig, die eine Entscheidung darüber zulassen, ob dieser Effekt durch die Druckabhängigkeit des Anlagerungs- oder Ionisierungskoeffizienten hervorgerufen wird.

8. LITERATURVERZEICHNIS

1.1 E.W.McDaniel, E.A.Mason: "The Mobility and Diffusion of Ions in Gases", John Wiley and Sons, New York (1973)

1.2 L.B.Loeb: "Basic Processes of Gaseous Electronics"; University of California Press, Berkeley and Los Angeles (1955)

1.3 R.E.Voshall, J.L.Pack, A.V.Phelps; J.Chem.Phys. 43, 1990 (1965)

1.4 D.T.A.Blair, R.A.R.Tait: "Positive Ion Drift Velocities in High-Pressure Nitrogen"; 6th Int.Conf. on Gas Discharges and their Applications, London, England: IEEE 1972, S.279

1.5 H.Helm; Phys.Rev.A, 14, 680 (1976)

1.6 R. von der Heide, Z.Naturforsch. 30a, 868 (1975)

1.7 H.S.W.Massey, E.H.S.Burhop, A.B.Gilbody; "Electronic and Ionic Impact Phenomena", Oxford, Clarendon Press (1974)

1.8 H.Jütting, R.Koepp, J.Booz, and H.Ebert; Z.Naturforsch.20a, 213 (1964)

1.8a S.McGowan; Can. J. Phys. 45, 439 (1967)

1.9 D.E.Wilson, D.A.Armstrong; Can.J.Chem. 48, 598 (1970)

1.10 E.W.McDaniel: "Collision Phenomena in Ionized Gases"; Wiley, New York, (1964)

1.11 W.Mosch, W.Hauschild: "Hochspannungsisolierungen mit Schwefelhexafluorid"; Dr.Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg, Basel (1980)

1.12 SF_6-Informationsbroschüre der Kali-Chemie

1.13 L.G.Christophorou: "The Role of Electron Swarm Studies in the Development of Gaseous Dielectrics"; Second International Swarm Seminar, July 22-23, 1981

1.14 M.S.Bhalla, J.D.Craggs; Proc.Phys.Soc. 80, 151 (1962)

1.15 H.A.Boyd, Ph.D., and G.C.Crichton; Proc.IEE, 118, 1872 (1971)

1.16 J.de Urquijo-Carmona; Dissertation, Victoria University of Manchester, Institute of Science and Technology/Department of Electrical Engineering and Electronics (1980)

1.17 P.L.Patterson; J.Chem.Phys. 53, 696 (1970)

1.18 Th.Aschwanden; z.Zt. an der ETH Zürich, Institut für Elektrotechnik; persönliche Mitteilungen

1.19 M.S.Naidu, A.N.Prasad; J.Phys. D3, 951 (1970)

1.20 B.H.Crichton, Dong-in Lee: "Drift of Negative Ions in Compressed SF_6..."; 5th International Conference on Gas Discharges and their Applications, London, England: IEEE 1978, S.254

1.21 I.A.Fleming and J.A.Rees; J.Phys.B, Ser.2, 2, 777 (1969)

1.22 D.E.Wilson, W.J.Quiring, D.A.Armstrong, J.Appl.Phys.47, 1194 (1976)

1.23 W.F.Schmidt in "Photoconductivity and Related Phenomena", herausgegeben von F.Mort and D.Pai, Elsevier, Amsterdam (1976)

2.1 H.Schlumbohm; Z.Physik, 166, 192 (1962)

2.2 H.Raether: "Electron Avelanches and Breakdown in Gases", London, Butterworths (1964)

2.3 L.Frommhold: Z.Fortschritte der Physik, 12, 597 (1964)

2.4 Th.Aschwanden: "Ionisation and Attachment Coefficients in SF_6/N_2-Mixtures"; Proc. 3rd Int.Symp. H.V.Engeneering Milan, Paper 31.12 (1980)

2.5 P.Schulz: "Elektronische Vorgänge in Gasen und Festkörpern"; G.Braun, Karlsruhe (1968)

2.6 M.A.Harrison, R.Geballe; Phys.Rev. 85, 372 (1952)

2.7 M.A.Harrison, R.Geballe; Phys.Rev. 91, 1, (1953)

3.1 S.Chapman, T.G.Cowling: "The Mathematical Theory of Non-uniform Gases", Second Edition, Cambridge University Press, London (1952)

3.2 T.Kihara; Rev.Mod.Phys. 25, 844 (1953)

3.3 G.H.Wannier: Bell System Tech. J. 32, 170 (1953)

3.4 E.A.Mason, H.W.Schamp; Ann.Phys. (New York) 4, 233 (1958)

3.5 L.A.Viehland, E.A.Mason; Ann.Phys. 91, 499 (1975) und Ann.Phys. 110, 287 (1978)

3.6 L.A.Viehland, E.A.Mason; Atomic Data and Nuclear Data Tables 16, 495 (1975)

3.7 R.Clampitt: "Cluster Ions and Ions with a Shell Structure"; 10th Intern.Conf.Phen.Ion.Gases, S.231 (1971)

3.8 G.E.Keller, D.W.Martin, E.W.McDaniel; Phys.Rev. 140, A1535 (1965)

3.9 S.Bloom, H.Margenau; Phys.Rev. 85, 670 (1952)

3.10 M.R.Flannery: "Three Body Recombination of Positive and Negative Ions", in: E.W.McDaniel, M.R.C.McDowell: "Case Studies in Atomic Collision PhysicsII"; North-Holland Publishing Company, Amsterdam, London (1972)

3.11 J.Thomson; Phil.Mag. S.6, 47, 337 (1924)

3.12 H.S.W.Massey, E.H.S.Burhop, H.B.Gilbody: "Electronic and Ionic Impact Phenomena", Vol.IV, Oxford, Clarendon Press (1974)

3.13 A.von Engel: "Ionized Gases"; Oxford, Clarendon Press (1955)

3.14 G.L.Natanson; Soviet Phys.-Tech.Phys. 4, 1263 (1959)

3.15 A.von Engel: "Ionisation in Gases by Electrons in Electric Fields"; in: Handbuch der Physik , Band XXI, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg (1956)

3.16 T.Yoshizawa, Y.Sakai, H.Tagashira, S.Sakamoto; J.Phys. D: Appl.Phys., 12, 6943 (1979)

3.17 L.M.Chanin, A.V.Phelps, M.A.Biondi; Phys.Rev. 128, (1962)

3.18 R.W.Odom, D.L.Smith, J.H.Futrell; J.Phys.B: Atom.Molec.Phys. 8, 1349 (1975)

5.1 F.M.Bruce, Journal IEEE 94, 138 (1947)

5.2 W.Döldissen, HMI-Bericht B 317 (1980)

5.3 W.Jost, K.Hauffe; "Diffusion"; Dr.Dietrich Steinkopff-Verlag, Darmstadt (1972)

5.4 S.McGowan; Can.J.Phys. 45, 429 (1967)

5.5 H.Jütting, R.Koepp, J.Booz, H.G.Ebert; Z.Naturforsch. 20a, 217 (1965)

5.6 C.Diercksen: "NILFIT - nichtlinearer Meßdatenausgleich im Dialog", HMI-Bericht B 336 (1980)

6.1 Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik, 1.Band, 3.Teil, Springer-Verlag Berlin-Göttingen-Heidelberg (1951)

6.2 J.P.McGeehan, B.C.O'Neill, A.N.Prasad, J.D.Craggs, J.Phys.D: Appl.Phys. 8, 153 (1975)

6.3 T.Kihara; Suppl.Progr.Theor.Phys. 40, 177 (1967)

6.4 E.A.Gislason, M.S.Rajan; Chem.Phys.Lett. 50, 251 (1977)

6.5 L.Bruschi, G.Mazzi, M.Santini; Phys.Rev.Lett. 25, 33 (1970)

6.6 M.J.Church, D.Smith, Int.J.Mass Spectrometry and Ion Physics, 23, 137 (1977)

6.7 W.H.Mears: "Sulfur Hexafluoride" in: "2nd Suppl.Encyclopedia for Chemical Technology", Interscience Encycloped.Inc., S.793-802 (1960)

6.8 L.G.Christophorou et al.; Semiannual Report, October 1, 1980 - March 31, 1981, Oak Ridge National Laboratory, ORNL/TM-7862

9. ANHANG

Die verwendeten Symbole sind - soweit nicht definiert - mit denen des Abschnitts 2.4 identisch.

Die Berechnung der Ionenstromkomponenten im Zeitbereich $0 \leq t \leq T_-$ gründet sich auf folgende Überlegungen: Auf dem Wegstück dx erzeugen N_- Elektronen in Feldrichtung

$$dN_+ = \alpha N_- dx \tag{9.1}$$

positive Ionen. Ersetzt man dx durch $v_- dt$, so folgt

$$dN_+ = \alpha N_- v_- dt \tag{9.2}$$

N_- hängt von der Zeit in der Form

$$N_-(t) = N_o \exp\left\{(\alpha-\eta)v_- t\right\} \cdot (1 - t/T_-) \tag{9.3}$$

ab (vgl. Gleichung (2.4.9)). Einsetzen von (9.3) in (9.2) und Integration von 0 bis t liefert die bis t gebildeten positiven Ionen:

$$N_+(t) = \int_o^t \alpha N_-(t)\, v_- dt \tag{9.4}$$

Hinzu kommen die bei der vorliegenden Versuchsanordnung stets homogen im gesamten Meßvolumen anfänglich durch den Röntgenblitz miterzeugten positiven Ionen, deren Zahl ebenfalls N_o ist. Wegen der geringen Beweglichkeit der positiven Ionen wird N_o im Zeitbereich $0 \leq t \leq T_-$ als konstant angenommen. Es folgt mit $v_- = d/T_-$:

$$N_+(t) = \frac{\alpha N_o d}{T_-} \left\{ \int_o^t \exp\left[(\alpha-\eta)\frac{d}{T_-} t\right] \left(1 - \frac{t}{T_-}\right) dt \right\} + N_o$$

$$= \frac{\alpha N_o}{(\alpha-\eta)} \left\{ \exp\left[(\alpha-\eta)\frac{d\cdot t}{T_-}\right] \left(1 - \frac{t}{T_-}\right) - 1 \right.$$

$$\left. + \frac{1}{(\alpha-\eta)d} \left(\exp\left[(\alpha-\eta)\frac{d\cdot t}{T_-}\right] - 1 \right) + \frac{(\alpha-\eta)}{\alpha} \right\} \tag{9.5}$$

Der zugehörige Strom ergibt sich zu:

$$I_+(t) = \frac{e\alpha N_o}{(\alpha-\eta)T_+}\{\exp\left[(\alpha-\eta)\frac{d\cdot t}{T_-}\right](1-\frac{t}{T_-}) - 1 + \frac{1}{(\alpha-\eta)d} \cdot(\exp\left[(\alpha-\eta)\frac{d\cdot t}{T_-}\right]-1) + \frac{(\alpha-\eta)}{\alpha}\} \qquad (9.6)$$

Setzt man in Gleichung (9.6) $t = T_-$, so ergibt sich

$$I_+(T_-) = \frac{e\alpha N_o}{(\alpha-\eta)T_+}\{\frac{1}{(\alpha-\eta)d}\left[(\exp(\alpha-\eta)d\right]-1) -1 + \frac{(\alpha-\eta)}{\alpha}\} \qquad (9.7)$$

was mit Gleichung (2.4.10) für $t = T_-$ identisch ist. Analog zu Gleichung (9.1) folgt für die Anlagerung, daß N_- Elektronen auf dem Weg dx

$$dN_n = \eta N_- dx \qquad (9.8)$$

negative Ionen bilden. Die Berechnung von $I_n(t)$ erfolgt auf dem gleichen Wege wie die von $I_+(t)$ und ergibt:

$$I_n(t) = \frac{e\eta N_o}{T_n(\alpha-\eta)}\{\exp\left[(\alpha-\eta)\frac{d\cdot t}{T_-}\right](1-\frac{t}{T_-}) + \frac{1}{(\alpha-\eta)d} \cdot(\exp\left[(\alpha-\eta)\frac{d\cdot t}{T_-}\right]-1) - 1\} \qquad (9.9)$$

(Durch den Röntgenblitz werden unmittelbar erst einmal keine negativen Ionen gebildet. Daher fehlt in der Klammer {} von Gleichung (9.9) der Ausdruck $\frac{(\alpha-\eta)}{\alpha}$).

Der gesamte Strom für $0 \leq t \leq T_-$ ergibt sich aus der Summe

$$I(t) = I_-(t) + I_+(t) + I_n(t) \qquad (9.10)$$

Setzt man die zugehörigen Größen aus Gleichung (2.4.9), Gleichung (9.6) und Gleichung (9.9) ein, so ergibt sich mit $t/T_- = x$, $\frac{d}{T_+} = v_+$, $\frac{d}{T_n} = v_n$ und $(\alpha - \eta) = \bar{\alpha}$ Gleichung (2.4.12).

Ersetzt man in Gleichung (2.4.12) die Exponentialausdrücke durch die entsprechenden Potenzreihen, so läßt sich I(t) für den Fall $\alpha = \eta$ bestimmen. Man erhält:

$$I(t)_{\alpha=\eta} = eN_o \left\{\frac{v_-}{d}(1 - x) + (\alpha v_+ x + \eta v_n x)\left(1 - \frac{x}{2}\right) + \frac{v_+}{d}\right\} \qquad (9.11)$$

Ist nun $\alpha = \eta = 0$ (d.h.keine Anlagerung und Ionisierung), so gilt

$$I(t)_{\alpha=\eta=0} = \frac{eN_o}{d}\{v_-(1 - x) + v_+\} \qquad (9.12)$$

Man erhält eine dreieckförmige Elektronenkomponente, die zu dem in diesem Zeitbereich konstanten positiven Ionenstrom addiert wird (vgl. z.B. Abb.5.18).

Die vorliegende Arbeit wurde im Bereich Strahlenchemie der Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin GmbH angefertigt.

Herrn Dr.W.F.SCHMIDT bin ich für das Thema und viele anregende Diskussionen sowie kritische Durchsicht des Manuskripts dankbar.

Herrn Prof.Dr.W.VON OERTZEN sei für die Übernahme des Koreferats der Arbeit sehr gedankt.

Die Durchführung der Experimente wurde durch die Unterstützung folgender Kollegen sehr gefördert, wofür ich meinen aufrichtigen Dank ausspreche:

Herrn Dipl.-Ing.J.LAUCH, Abt. Elektronik, Verstärkerentwicklung

Herrn Dipl.-Ing.KRÜGER-ELENCWAJG, Abt. Elektronik, Hochspannungsschalter

Herrn Mechanikermeister H.MOEGELIN, Bereichs-Werkstatt, Meßzellen

Herrn Dipl.-Ing.D.HANSEN, Bereich S, danke ich für die gute Zusammenarbeit bei der Durchführung der Messungen sowie damit zusammenhängender Diskussionen.

Den Herren Prof.H.TAGASHIRA, Universität von Hokkaido, Japan, Dr.K.P.BRANDT, BBC-Forschungslabor Baden/Schweiz und Dipl.-Ing. Th.ASCHWANDEN, ETH Zürich, bin ich für anregende Gespräche und Diskussionen der Meßergebnisse sehr zu Dank verbunden.

Herrn Dipl.-math.J.GLEUE danke ich für die freundliche Unterstützung bei der Anwendung des im HMI, Bereich Datenverarbeitung, entwickelten Auswerteprogramms NILFIT.

Besonderer Dank gilt auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die das Forschungsvorhaben teilweise finanziell unterstützte.

LEBENSLAUF

1.7.1948	geboren in Berlin, Sohn des Dr.med.Gernot Jungblut und seiner Frau Brigitta, geb.Jüllig
1955-1959	Besuch der Grundschule in Berlin-Friedenau
1959-1968	Besuch des Humanistischen Gymnasiums in Berlin-Steglitz
Februar 1968	Abitur
1968 - 1975	Studium der Physik an der Freien Universität Berlin
27.5.1975	Diplom in experimenteller Physik an der FUB
seit 1.6.1975	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Hahn-Meitner-Institut in Berlin-Wannsee, Bereich Strahlenchemie, Arbeitsgruppe Isolatoren und Kunststoffe